



**Alexandra Daniela
Ascenso Cação**

**Camadas fotocatalíticas de TiO_2 em substratos de
alumínio**



**Alexandra Daniela
Ascenso Cação**

**Camadas fotocatalíticas de TiO_2 em substratos de
alumínio**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Paula Seabra, Investigadora Auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro e do Doutor António João Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã.

o júri

Presidente

Doutora Isabel Margarida Miranda Salvado
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Tito da Silva Trindade
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Paula Seabra (orientadora)
Investigadora Auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Ao Professor Doutor João Labrincha pela força e apoio científico no decorrer do trabalho. Agradeço ainda por ao longo deste percurso me lembrar que “nem sempre é bom reinventar a roda”.

À Doutora Paula Seabra, pelo apoio, ponderação, motivação e insistente dedicação. Agradeço ainda por me transmitir a sua sabedoria científica ao longo deste trabalho.

Ao João Andias por todo o “otimismo” que me ajudou muitas vezes a dar um rumo ao trabalho e à Teresa Carvalho por todo o apoio e ajuda laboratorial, no decorrer do trabalho, assim como aos restantes membros do laboratório.

Às engenheiras Ana, Célia e Maria João pelo apoio, ensinamentos e assistência técnica.

Agradeço à Extrusal pela oportunidade de execução de algumas técnicas e a todos os senhores ‘Zés’ do departamento de lacagem da Extrusal que sempre estiveram disponíveis.

Ao CTCV pela realização dos ensaios de ângulo de contacto, na pessoa do Doutor Luc Henrietier pela disponibilidade prestada.

À Joana pela companhia, apoio e principalmente amizade ao longo dos últimos anos do meu percurso académico. Ao Laranjas, Beto, João e Ana por me acompanharem na vida académica. Aos meus “colegas de casa” pela boa disposição sempre a proporcionar boas risadas. Um obrigado ainda a todos os meus amigos que de certa forma contribuíram para o meu sucesso.

À minha irmã pelo incentivo, motivação, apoio, paciência e amizade ao longo de todo o meu caminho.

Aos meus pais pela dedicação, esforço, motivação e oportunidade que me permitiu crescer e chegar até aqui. A vocês um especial obrigada!

Um sincero obrigado a todos!

Palavras-chave

TiO₂, Fotocatálise, Descloração de soluções de Laranja II, Fotodegradação de NO_x.

Resumo

A obtenção de superfícies com funções passivas de autolimpeza e purificação do ar é a grande finalidade deste trabalho. Processos oxidativos avançados, nomeadamente a fotocatálise heterogênea é o fenómeno que se pretende observar nas camadas de TiO₂ e tinta polimérica aplicada sobre substratos de alumínio. Neste trabalho foram estudados vários métodos de deposição: pulverização, eletrodeposição, aplicação a seco, e serigrafia. A capacidade fotocatalítica das camadas foi avaliada em meio aquoso (descoloração de soluções de corante laranja II) e em meio gasoso (degradação de NO_x). Além dos métodos de deposição fatores como a concentração inicial de corante (10 e 15 mg.L⁻¹) e o tipo de radiação (UV e solar) também foram estudados.

No caso da descontaminação aquosa os resultados mais promissores foram observados para as camadas aplicadas a seco (69,8% de degradação e uma velocidade aparente de $12,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) e serigrafadas (36,1% de degradação e uma velocidade aparente de $4,8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) ao fim de 900 minutos de exposição. O aumento da concentração inicial de corante induz uma diminuição da percentagem de degradação alcançada. Recorrendo à radiação solar direta também se obtiveram bons resultados na degradação do corante (30,0% para as camadas aplicadas a seco e 19,2% no caso da serigrafia ao fim de 360 minutos). As camadas apresentam boa capacidade fotocatalítica em meio gasoso (NO_x), também neste caso o aumento da concentração inicial de NO_x diminui a percentagem de degradação alcançada (39,9% de degradação para C₀=0,5 ppm e 78,2% de degradação para C₀=0,5ppm). O estudo da influencia da intensidade de radiação permitiu concluir que, tal como era expectável, a degradação aumenta com o incremento da intensidade de radiação. As camadas serigrafadas e pulverizadas apresentam características hidrofílicas ($\theta < 5^\circ$ e $\theta = 6,8^\circ$, respetivamente). As camadas aplicadas a seco são as que apresentam maior degradação de laranja II e do NO_x; no entanto, as camadas serigrafadas apresentam melhores propriedades de autolimpeza e exibem um aspeto mais agradável.

Keywords

TiO₂, Photocatalysis, Decolouration of Orange II solutions , Photodegradation of NO_x

Abstract

The major purpose of this work is to obtain self-cleaning and air purification surfaces. Advanced oxidation processes, including heterogeneous photocatalysis, is the expected phenomena of the TiO₂ and polymeric ink layers applied over aluminum substrates. In this work were studied various methods of deposition: jet spray, electrodeposition, dry application, and screen printing. The photocatalytic ability of the layers was evaluated in an aqueous medium (discoloration of Orange II dye solution) and the gaseous environment (NO_x degradation). In addition to the deposition methods factors such as the initial dye concentration (10 and 15 mg.L⁻¹) and the radiation type (UV and sunlight) were also studied.

In the case of aqueous decontamination the most promising results were observed for the dry applied layers (69.8% of degradation and apparent velocity of $12.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) and screen printed (36.1% of degradation and apparent velocity of $4.8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) after 900 minutes of exposition. The increase of the initial dye concentration provides a reduction in the attained degradation. The direct solar radiation allows to obtain good results for the dye degradation (30 % in the dry applied layers and 19.2 % in screen printed ones after 360 minutes). The obtained layers also exhibit good photocatalytic activity in a gaseous medium (NO_x) also, in this case, the increased of NO_x initial concentration promotes a decrease of the achieved degradation (39.9% of degradation for C₀=0.5 ppm and 78.2% degradation for C₀=0.5 ppm). Another studied aspect was the influence of radiation intensity; as expected, the degradation increases with the increment of the radiation intensity. Screen printed and jet sprayed layers present hydrophilic characteristics ($\theta < 5^\circ$ and $\theta = 6.8^\circ$, respectively). The layers that present greater degradation of Orange II and NO_x were obtained by dry application method; however, screen printed layers have better self-cleaning properties and exhibit a more pleasing appearance.

Índice

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
CAPÍTULO I	1
1. <i>Contextualização e Objetivos</i>	3
1.1. Contextualização	3
1.2. Objetivos	5
CAPÍTULO II	7
2. <i>Fundamentos Teóricos</i>	9
2.1. Processos oxidativos avançados	9
2.2. Fotocatálise heterogênea	11
2.3. Semicondutor TiO ₂	13
2.3.1. Atividade fotocatalítica	14
2.4. Métodos de deposição	17
2.4.1. Pulverização	17
2.4.2. Deposição eletroestática	18
2.4.3. Serigrafia plana	20
2.5. Tintas em pó	21
2.6. Corante Laranja II	22
CAPÍTULO III	25
3. <i>Realização experimental</i>	27
3.1. Caracterização dos pós e camadas	27
3.1.1. Difração de raios X	27
3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento	27
3.1.3. Rugosidade superficial	28
3.2. Processamento das camadas	30
3.2.1. Desengordamento das placas de alumínio	30
3.2.2. Preparação das misturas e métodos de deposição	30

3.3.	Atividade fotocatalítica	33
3.3.1.	Ensaios de descoloração da solução aquosa de laranja II	33
3.3.2.	Espectroscopia de UV-Vis.....	38
3.3.3.	Descontaminação gasosa	40
3.4.	Molhabilidade superficial	43
CAPÍTULO IV.....		47
4.	<i>Apresentação e discussão de resultados</i>	49
4.1.	Caracterização dos pós e das camadas.....	49
4.2.	Atividade fotocatalítica dos pós em suspensão.....	58
4.3.	Ensaios de fotodegradação aquosa das camadas.....	63
4.3.1.	Influência dos métodos de deposição	63
4.3.2.	Influência da radiação	70
4.3.3.	Influência da concentração de corante laranja II	73
4.4.	Ensaios de fotodegradação gasosa.....	75
4.4.1.	Influência do método de deposição	75
4.4.2.	Influência da intensidade da radiação.....	77
4.4.3.	Influência da concentração inicial de NOx	78
4.5.	Molhabilidade superficial	82
CAPÍTULO V.....		85
5.	<i>Conclusões e trabalhos futuros</i>	87
5.1.	Conclusões.....	87
5.2.	Sugestões de trabalhos futuros.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		91
<i>Anexo A</i>		<i>I</i>
<i>Anexo B</i>		<i>III</i>

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abreviaturas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
ASTM	American Society for Testing and Materials
ARN	Ácido ribonucleico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
COV	Composto orgânico volátil
OMS	Organização mundial da saúde
POA	Processos oxidativos avançados
SED	Síndrome do edifício doente
USA	<i>United States of America</i>
UV-A	Ultravioleta A
Vis	Visível

Símbolos e compostos químicos

h^+	Buraco de eletrão
e^-	Eletrão
K	TiO ₂ Kronos da Warwick
Qc	TiO ₂ Chinês da Quimialmel
Qcr	TiO ₂ CR 826 da Quimialmel

Índice de Figuras

Figura 2.1: Esquema representativo da partícula de um semiconductor.	12
Figura 2.2: Estruturas alotrópicas do óxido de titânio [15].	14
Figura 2.3: Aerógrafo de ação simples e ação dupla [12].	17
Figura 2.4: Esquema de funcionamento de uma pistola electrostática[25].	18
Figura 2.5: Esquema do transporte de partículas ionizadas [27]	19
Figura 2.6: Partículas com carga máxima repulsando o excesso de iões em seu redor [27].	19
Figura 2.7: Processo de serigrafia [28].....	20
Figura 2.8: Telas serigráficas com fios de diferentes diâmetros.	21
Figura 2.9: Grupo Epóxi ou Anel Oxirano.	22
Figura 2.10: Estrutura química da molécula do corante laranja II [30].....	24
Figura 3.1: Representação esquemática de comprimentos analisados durante o processo de medição de rugosidade [32].....	29
Figura 3.2: Perfilómetro <i>Perthomer M1</i> da Mark.....	30
Figura 3.3: Pistola utilizada na pulverização das camadas.....	31
Figura 3.4: Deposição electrostática (a: painel de controlo, b: tinta fluidizada, c: cabine de deposição, d: deposição na placa de alumínio).	32
Figura 3.5: Representação do espectro eletromagnético[12].....	33
Figura 3.6: Curva de emissão da lâmpada Philips ML-160W [36]	34
Figura 3.7: Curva de emissão da lâmpada Philips Fluor G23 PL-S 9W TUVA [36].	35
Figura 3.8: A- Esquema (vista de cima) e reator (B) com a lâmpada Philips ML-160W (Pós K, Qc e Qcr, radiação visível).	35
Figura 3.9: Fotorreator com lâmpadas UV-A.....	36
Figura 3.10: Espectro da radiação solar e ampliação de uma parte da luz ultravioleta e visível (espectro da American Society for Testing e Materials-ASTM)[38]	37
Figura 3.11: Ensaio de fotodegradação com radiação solar.....	38

Figura 3.12: Espectrofotômetro de UV/Vis Shimadzu UV-3100.....	39
Figura 3.13: Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis. 1: Fonte da radiação; 2 -Fenda de entrada; 3: Prisma para dispersão da radiação; 4: Fenda de saída; 5: Célula de quartzo com 1cm de largura onde é colocada a amostra em estudo ($\approx 0,50$ mL); 6: Detetor.	39
Figura 3.14: Fotorreator de descontaminação gasosa (A- analisador de gases, B- câmara hermética e sistema informático).....	41
Figura 3.15: Curva de emissão da lâmpada Osram Ultra-vitalux[40].....	42
Figura 3.16: Esquema do fotorreator utilizado [4].	42
Figura 3.17: Ângulos de contacto de uma gota [41].....	43
Figura 3.18: Tensão superficial causada pelo desequilíbrio de forças moleculares [41].	44
Figura 4.1: Difractogramas dos óxidos de titânio K, Qc e Qcr.	49
Figura 4.2: Micrografias obtidas por MEV do TiO_2 Qcr.	50
Figura 4.3: Micrografias obtidas por MEV do TiO_2 Qc.....	50
Figura 4.4: Micrografias obtidas MEV do TiO_2 K	50
Figura 4.5: Difratoograma da tinta D1036 Gloss.	51
Figura 4.6: Difratoograma da tinta D1036 Red.....	51
Figura 4.7: Micrografia obtida por MEV da tinta D1036 Gloss.	52
Figura 4.8 : Micrografia obtida por MEV da tinta D1036 Red	52
Figura 4.9: Difratoograma da camada de tinta G1036 Gloss após polimerização.	53
Figura 4.10: Difratoograma da camada obtida por pulverização.	53
Figura 4.11: Difratoograma camada obtida por aplicação a seco.....	54
Figura 4.12: Difratoograma camada obtida por eletrodeposição.	54
Figura 4.13: Difratoograma da camada obtida por serigrafia plana.	55
Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por pulverização.....	55

Figura 4.15: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por aplicação a seco.	56
Figura 4.16: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por eletrodeposição.	56
Figura 4.17: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por serigrafia plana.	57
Figura 4.18: Variação da extensão da degradação do corante laranja II em função do tempo.	59
Figura 4.19: Atenuação do pico de absorvância da solução de laranja II, por fotodegradação com o pó de TiO_2 K em suspensão e respetiva linearização.	60
Figura 4.20: Variação da extensão da degradação do corante laranja II pela ação do pó K, em função do tempo.	61
Figura 4.21: Atenuação do pico de absorvância da solução de laranja II, pela ação dos pós de óxido de titânio K em suspensão e respetiva linearização.	62
Figura 4.22: Degradação temporal do corante laranja II por camadas de TiO_2 depositado nas placas de alumínio por diferentes métodos.	63
Figura 4.23: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por aplicação a seco e respetiva linearização.	64
Figura 4.24: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por eletrodeposição e respetiva linearização.	64
Figura 4.25: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por pulverização e respetiva linearização.	65
Figura 4.26: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por serigrafia e respetiva linearização.	65
Figura 4.27: Placa de alumínio com camada fotocatalítica obtida por eletrodeposição.	67
Figura 4.28: Estratificação das partículas de TiO_2 [45].....	68
Figura 4.29: Placa de alumínio com camada fotocatalíticas por aplicação a seco.	68
Figura 4.30: Placa de alumínio com camada pulverização.	69

Figura 4.31: Placa de alumínio com camada serigrafada.	70
Figura 4.32: Degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K obtidas por aplicação a seco, em função do tempo, sob condições distintas de irradiação..	71
Figura 4.33: Evolução temporal da degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K, depositadas por serigrafia, sob condições distintas de irradiação.....	71
Figura 4.34: Evolução temporal da degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas a seco, com concentração inicial de corante diferente. ..	73
Figura 4.35: Degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas por serigrafia, em função do tempo, com concentração inicial de corante diferente.....	73
Figura 4.36: Degradação temporal de NO _x , pela ação das camadas de óxido de titânio K, depositadas por aplicação a seco e serigrafia e irradiadas de forma mais intensa.....	76
Figura 4.37: Diminuição do pico de degradação do NO _x e respectiva linearização do ensaio de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NO _x de 0,5 ppm, intensidade de 17,5 W m ⁻² e usando placas com camadas depositadas a seco.	76
Figura 4.38: Diminuição do pico de degradação do NO _x e respectiva linearização do ensaio de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NO _x de 0,5 ppm, intensidade de 17,5 W m ⁻² e usando placas com camadas depositadas por serigrafia.	77
Figura 4.39: Degradação temporal de NO _x , por placas com camadas de TiO ₂ depositadas a seco e irradiadas com condições distintas: (P) lâmpada próxima; (A) lâmpada afastada. ...	78
Figura 4.40: Evolução temporal da degradação de NO _x , pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas a seco, com concentração de NO _x inicial distinta.	79
Figura 4.41: Evolução das concentrações de NO _x e NO ₂ com o tempo de ensaio, para diferentes concentrações iniciais de NO _x (0,25 e 0,5 ppm) com placas obtidas por serigrafia.	81

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Principais fontes geradoras de poluentes (COV e matéria microbiana) [2, 3]	4
Tabela 2.1: Sistemas de fotocátalise. homogénea e heterogénea	10
Tabela 2.2: Potenciais de redução [12].....	13
Tabela 3.1: Condições de cura da tinta D1036 Gloss [33].	33
Tabela 3.2: Ensaio realizados com placas de alumínio revestidas com camadas fotocatalíticas.....	37
Tabela 3.3: Ensaio de descontaminação gasosa.....	43
Tabela 4.1: Ensaio de rugosidade superficial.	57
Tabela 4.2: Degradação do corante laranja II nos diferentes reatores.....	62
Tabela 4.3: Degradação das soluções coradas, pela ação das camadas de óxido de titânio K.	66
Tabela 4.4: Degradação do corante laranja II pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas a seco por serigrafia, sob irradiação UV-A e solar.	72
Tabela 4.5: Degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K obtidas por serigrafia e aplicação a seco, irradiadas com UV-A durante 900 minutos.....	74
Tabela 4.6: Degradação de NOx em corrente gasosa por camadas de TiO ₂ depositadas em placas de alumínio.	80
Tabela 4.7: Ângulo de contacto das camadas depositadas sobre o substrato de alumínio... ..	82

Capítulo I

C o n t e x t u a l i z a ç ã o e o b j e t i v o s

1. Contextualização e Objetivos

1.1. Contextualização

Em 2012 a população mundial ultrapassou os 7 mil milhões e a pressão sobre o ambiente não pára de aumentar daí a importância da redução dos níveis de poluição. Equilibrar o consumo dos recursos naturais e utilizar a energia com maior eficiência é a divisa dos processos sustentáveis. Apesar das melhorias significativas registadas nas últimas décadas, a poluição atmosférica continua a prejudicar a saúde das populações e o ambiente. De facto, a poluição do ar, tanto exterior como interior, constitui um dos principais problemas de saúde ambiental que afeta a população do mundo inteiro, quer seja nos países desenvolvidos ou em desenvolvimento.

A exposição à poluição do ar tem vindo a ser associada a uma grande variedade de efeitos adversos na saúde humana, a maioria relacionados com os sistemas respiratório e cardiovascular[1]. Para além da concentração dos agentes poluidores no ambiente frequentado pelas pessoas, também o tempo que as mesmas lá despendem determina a exposição à poluição do ar.

Tendo em conta que os indivíduos passam cerca de 80% da sua vida dentro de edifícios e áreas fechadas [2], por exemplo: escritório, escola, centros comerciais, casa, hospitais ou mesmo num avião, torna-se claro que a qualidade do ar interior assume uma grande importância para a sociedade.

A maior fonte de poluição do ar interior inclui a combustão de combustíveis sólidos em interiores, o fumo de tabaco, poluentes exteriores, emissões provenientes dos materiais de construção e mobiliário e ainda uma manutenção inapropriada de sistemas de ventilação de ar e ar condicionado. Todas estas fontes de agentes poluidores geram compostos orgânicos voláteis (COV), tais como óxidos de carbono e óxidos de nitrogénio, que são considerados como a maior fonte de problemas de saúde nas áreas urbanas e industrializadas[3].

As emissões de COV's e o aparecimento de matéria microbiana é causado por produtos e materiais utilizados no dia-a-dia, na Tabela 1.1 estão as principais fontes dos respetivos poluentes/contaminantes [1-3].

Tabela 1.1: Principais fontes geradoras de poluentes (COV e matéria microbiana) [2, 3]

<i>Poluentes</i>	<i>Principais fontes</i>
Matéria microbiana	Água estagnada em sistemas de ar condicionado, materiais molhados e húmidos, desumidificadores, condensadores das torres de arrefecimento, torres de refrigeração
COV	Fotocopiadoras e impressoras, computadores, carpetes, mobiliário, produtos de limpeza, fumo, tintas, adesivos, perfumes, laca, solventes

A expressão "Síndrome do Edifício Doente" começou a ser utilizada em 1983 pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para descrever situações em que os ocupantes dos edifícios apresentaram problemas de saúde que aparentemente estavam relacionados com o tempo que permaneciam no seu interior sem que nenhuma doença ou causa específica pudesse ser identificada. Esta síndrome aparece, essencialmente, em prédios comerciais envidraçados, com ambientes controlados artificialmente e com manutenção reduzida e deve-se à acumulação de humidade e poeiras, sendo o nível de micróbios nocivos à saúde dez mil vezes superior ao existente a céu aberto.

Perante este panorama e tendo consciência da importância do meio ambiente têm vindo a ser tomadas medidas no sentido do cumprimento da sustentabilidade ecológica e económica, de modo a conseguir um equilíbrio entre a economia e o bem-estar do planeta. A ciência e a tecnologia têm um papel de vanguarda na tentativa de melhorar o bem-estar ambiental sem pôr em causa o normal funcionamento da sociedade. Ao introduzir novas funcionalidades a algo já existente a ciência pode minimizar alguns dos problemas, nomeadamente a poluição.

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma tecnologia que tem sido estudada para minimizar este problema e que tem despertado grande interesse. Os POA baseiam-se em reações fotocatalíticas que geram radicais livres ($\text{OH}\cdot$) altamente oxidantes, capazes de transformar poluentes orgânicos complexos em compostos mais simples tais como: H_2O e o CO_2 [4].

O óxido de titânio é conhecido desde finais da década de 60, pela sua função de autolimpeza e de despoluição do ambiente (gasosa e aquosa) através da fotocatalise [5]. Os métodos tradicionais de desinfecção, como por exemplo a cloração têm desvantagens. Neste caso, o cloro utilizado para a desinfecção pode reagir com compostos orgânicos e formar compostos muito cancerígenos. Além disto, algumas bactérias como a *Legionella* têm-se revelado resistentes ao cloro. Outros métodos, como a ozonização e irradiação com lâmpadas germicidas geram subprodutos que podem ser considerados como resíduos muitas vezes maléfico, estes métodos podem ainda originar variantes dos organismos. A aplicação dos processos fotocatalíticos tem originado bons resultados na minimização de problemas ambientais e tem sido aplicada em diversas situações, designadamente: descontaminação do ar interior e exterior, tratamento de águas residuais e de efluentes de variadas indústrias nomeadamente alimentar, têxtil, farmacêutica, etc.[6].

1.2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivos depositar, de forma controlada, camadas de TiO_2 em substratos de alumínio. Estudar a atividade fotocatalítica das camadas na descoloração de soluções de corantes orgânicos e na decomposição de NO_x .

A avaliação da influência das condições de ensaio, nomeadamente o tipo de radiação (visível e UV-A), condições de iluminação, concentração de corante e de NO_x serão objeto de estudo. Finalmente avalia-se a capacidade autolimpante das camadas depositadas sobre os substratos de alumínio através de medições do ângulo de contacto.

Capítulo II

F u n d a m e n t o s T e ó r i c o s

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Processos oxidativos avançados

O tratamento de água e efluentes industriais convencionais podem ser divididos em dois grandes grupos: um que se baseia na transferência de fase e outro que se baseia em processos oxidativos. A descontaminação por transferência de fase assenta apenas na separação do poluente da água, obtendo-se uma fase com o poluente e outra fase com a água limpa (neste caso o poluente não é destruído). A precipitação, a coagulação e a filtração entre outros são exemplos de métodos de transferência de fase. Os processos oxidativos têm a vantagem de destruir os poluentes orgânicos mineralizando-os através de métodos físicos, biológicos ou químicos, tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida. A incineração e o tratamento biológico são exemplos de processos oxidativos.

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma tecnologia alternativa a técnicas mais convencionais de eliminação de poluentes orgânicos. São processos limpos e não seletivos, que surgiram no seguimento da necessidade de transformar poluentes orgânicos e bio resistentes em moléculas menos nocivas ou mesmo inócuas para o meio ambiente através da utilização de radicais livres [7].

As reações de oxidação que caracterizam os POA são reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, normalmente radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). A produção de radicais hidroxilo recorre ao uso de peróxido de oxigénio (H_2O_2), ozono (O_3), radiação ultravioleta (UV) e semicondutores como o TiO_2 [8].

Os POA podem dividir-se em dois grandes grupos: homogéneos e heterogéneos: os primeiros ocorrem numa só fase e os intervenientes são o ozono (O_3) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2); as reações podem envolver radiação. Os sistemas heterogéneos contêm um fotocatalisador, normalmente um material semiconductor (por exemplo TiO_2 ou ZnO) [9]. Na Tabela 2.1 estão indicados alguns sistemas de fotocatalise homogénea e heterogénea.

Tabela 2.1: Sistemas de fotocatalise. homogénea e heterogénea

<i>Homogénea</i>		<i>Heterogénea</i>	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O₃/UV	H ₂ O ₂ /O ₃	*Fotocatalisador/UVA	Electro-Fenton
H₂O₂/UV	O ₃ /OH ⁻	*Fotocatalisador/H ₂ O ₂ /UV	
O₃/H₂O₂/UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton) **		

A fotocatalise heterogénea apresenta uma grande desvantagem, que é a necessidade de recorrer a sucessivas filtrações para separar a solução aquosa do fotocatalisador. No caso da fotocatalise heterogénea é possível fixar o fotocatalisador em superfícies (cerâmicas, vítreas ou metálicas) e colocá-las no local de tratamento, seja este aquoso ou gasoso, evitando a etapa de filtração após tratamento. Os processos oxidativos avançados enquadrados na fotólise com ozono (UV/O₃) e com peróxido de hidrogénio (UV/H₂O₂) precisam de radiação de comprimentos que correspondem à banda do UV-B, em que a luz solar não é muito rica. A fotocatalise com uso de fotocatalisadores, em especial o TiO₂, tem particular interesse, pois pode utilizar a luz solar para irradiar as soluções contaminadas, visto que permite o empregar radiação com comprimento de onda da banda do UV-A (315-400nm) [8].

2.2. Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea foi primeiramente estudada aquando do desenvolvimento das células fotoeletroquímicas: células para transformar a energia solar em química. O estudo foi efetuado por Akira Fujishima [5] em 1967, na universidade de Tokyo. Este fenómeno ocorreu quando um elétrodo de óxido de titânio foi submerso numa solução aquosa e submetido a uma luz forte, tendo-se observado a emersão de bolhas de ar à superfície. Essas bolhas não apareciam quando a luz estava apagada e foi verificado que se constava de oxigénio puro. Simultaneamente verificou-se a formação de hidrogénio no elétrodo oposto [5].

A fotocatalise, como método de descontaminação, foi estudada inicialmente por Pruden e Ollis [10], e focou-se na mineralização total de clorofórmio e tricloroetileno em iões inorgânicos durante a exposição de uma suspensão de TiO_2 à radiação UV. Este trabalho originou estudos de descontaminação da água [10] e desencadeou investigações que visam a aplicação da fotocatalise heterogénea na eliminação de poluentes.

Fotocatálise pode-se definir como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um fotocatalisador. O fotocatalisador, com a absorção de um quantum de luz, pode produzir transformações químicas. A fotocatalise heterogénea baseia-se na irradiação (por luz solar ou artificial) de um fotocatalisador, normalmente um semicondutor inorgânico, tais como o TiO_2 ou o ZnO [9].

Os materiais semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de condução (BC) e uma banda de valência (BV) separadas por um intervalo (hiato de bandas ou “*band-gap*”) que corresponde à energia mínima que é necessário fornecer para que os eletrões passem da BV para a BC gerando pares eletrão/buraco [9]. Para que a transição eletrónica ocorra a energia do fotão deve ser superior ou igual à energia do hiato de bandas do semicondutor.

A absorção desses fotões (com energia superior ou igual à do hiato de bandas) promove a transição de eletrões da banda de valência para a banda de condução. Essas transições resultam na criação de pares buraco (h^+) (na banda de valência) eletrão excitado (e^-) (na banda de condução) [7], como representado na Figura 2.1.

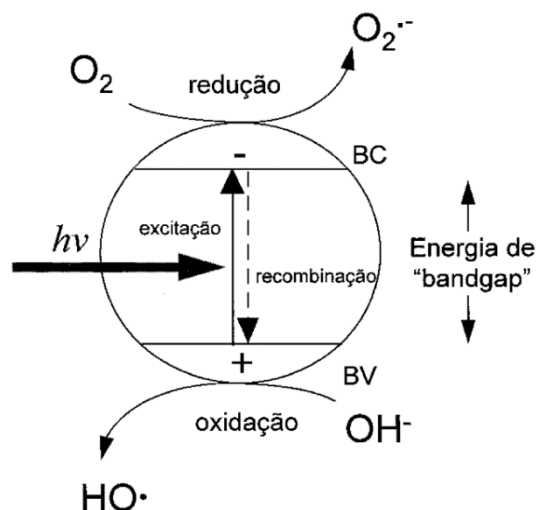


Figura 2.1: Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

BV: banda de valência; BC: banda de condução [7].

Os buracos apresentam potenciais na ordem dos +2,0 a +3,5V. A existência de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor e o potencial originado é suficiente para gerar radicais $\text{HO}\cdot$, como se pode ver através das equações 1, 2 e 3 [11].



A presença de radicais hidroxilo aumenta a velocidade da reação que permite atingir o equilíbrio químico. O $\text{HO}\cdot$ é uma espécie muito reativa e pouco seletiva, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos. Observando a Tabela 2.2 verifica-se que o potencial de redução do radical hidroxilo ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) é superior ao dos oxidantes convencionais, esse facto faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias.

Tabela 2.2: Potenciais de redução [12]

<i>Reação</i>	<i>E (V) a 25 °C</i>
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,78
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	1,76
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40

Quando o semicondutor é irradiado com energia suficiente, um elétron é excitado e transita para um estado de energia mais elevado (banda de condução) deixando desta forma buracos na banda de valência que permitem a oxidação de compostos orgânicos complexos, obtendo-se como produtos da reação CO_2 e H_2O [7, 13].

2.3. Semicondutor TiO_2

Na literatura são referidos vários semicondutores como, por exemplo, o TiO_2 , o ZnO , o Fe_2O_3 , o ZnS ou o CdS [14], no entanto, o TiO_2 tem sido um dos mais utilizados para o estudo da fotocatalise heterogênea.

O óxido de titânio é um pó que, quando puro, é branco. Esta característica faz com que seja muito utilizado como pigmento em tintas, em produtos cosméticos (batons, sabonetes, protetores solares, etc.), papel, plásticos e borrachas.

O óxido de titânio pode apresentar três estruturas cristalinas polimorfas principais: anatase (estrutura tetragonal, $P4_1/m$), rútilo (estrutura tetragonal, $I4_1/amd$) e brookite (estrutura ortorrômbica, P_{cab}) [7], as quais estão representadas na Figura 2.2. As estruturas cristalinas do rútilo e da anátase diferem no tipo de distorção dos octaedros formados pelos átomos de oxigênio.

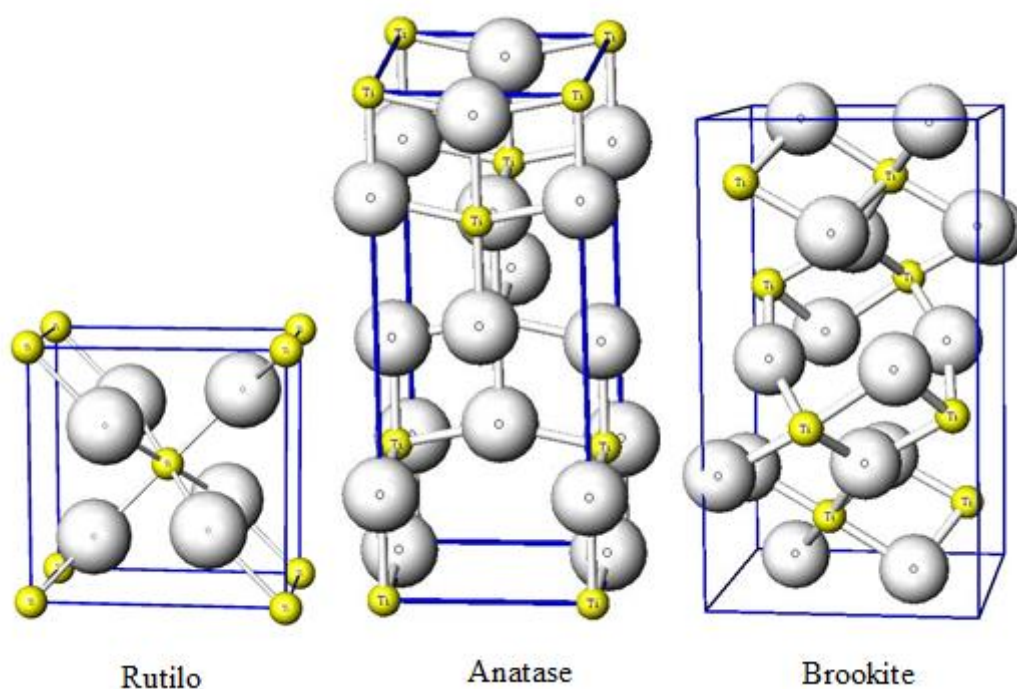


Figura 2.2: Estruturas alotrópicas do óxido de titânio [15].

A anatase apresenta maior atividade fotocatalítica que o rútilo [16] que se pensa resultar do facto de este último ter uma taxa de recombinação elétron/buraco superior à da anatase. Este comportamento reduz a concentração de buracos e, conseqüentemente, leva à diminuição da concentração de radicais hidroxilo à superfície do material, logo há diminuição a sua fotoatividade [12]. O hiato de bandas da anatase é de aproximadamente 3,2 eV a que corresponde uma absorção a 388 nm; para o rútilo, os valores são 3,0 eV e 413 nm, respetivamente [17].

A transformação anatase-rútilo ocorre a temperaturas entre 610°C e 1000°C, dependendo de vários fatores, entre os quais o tamanho de partícula e a quantidade/tipo de impurezas presentes [12].

2.3.1. Atividade fotocatalítica

Os primeiros estudos que descrevem a utilização de TiO_2 como agente descolorante de corantes remetem a 1938 e reportam o seu uso, em vácuo e em oxigénio, sob a ação da radiação UV [18]. Neste trabalho foi relatado que a absorção de radiação UV produz

espécies de oxigénio ativo na superfície do TiO_2 , causando a fotodegradação do corante [18].

No estudo efetuado por Pekakis *et al* [19] a degradação de efluentes têxteis na presença de TiO_2 varia de 40 a 90%, ao fim de 4 horas de exposição, dependendo das condições de operação. A radiação utilizada no ensaio foi (UV-A) fornecida por uma lâmpada de mercúrio de 400 W (*Osram, HQL, MBF-U*). A percentagem de degradação atingida aumenta com o incremento da concentração do fotocatalisador (até $0,5 \text{ g.L}^{-1}$), para pH ácido (pH=3) e na presença de peróxido de hidrogénio. Neste estudo observaram também que a anatase é mais ativa que o rútilo.

A degradação do corante reativo preto 5 foi avaliada por Kritikos [20]. Neste estudo foi utilizado TiO_2 em suspensão, sob a ação de radiação UV-A (lâmpada Radium Ralutec 9W/78, emissão no comprimento de onda entre 350 e 400 nm). Este autor [20] observou um aumento da degradação do corante com o incremento da concentração de TiO_2 em suspensão (de $0,05$ para 1 g.L^{-1}), com a diminuição da concentração de corante (de 120 para 20 mg.L^{-1}) e com o aumento da acidez da solução (de 9 para 2,6). As condições ótimas de ensaio verificaram-se ser pH de 5 a 8, 60 mg.L^{-1} de corante e $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

O uso de semicondutores em suspensão implica a sua remoção no final do processo o que é uma operação demorada e com custos. Por isso, têm sido testadas diversas formas de os fixar em distintos substratos (ex. vidro, material cerâmico, aço inoxidável, etc.) [12, 17, 21, 22].

Arabatzis *et al* [25] estudou a fotodegradação do 3-5-diclorofenol (herbicida) na presença de filmes finos de TiO_2 , preparados por sol-gel e *tape casting*, em substratos de vidro de sílica. O sistema de iluminação utilizado possuía 4 lâmpadas Sylvania GTE F15W/T8. A descoloração alcançada ao final de uma hora de exposição foi de 37% e 15% e taxa de descoloração de $7,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os filmes preparados por *tape casting* e sol-gel, respetivamente.

Uma liga de aço inoxidável (SS304) também foi utilizada para imobilizar pós de TiO_2 (P-25 da Degusa, com $30 \text{ }\mu\text{m}$ de tamanho médio de partícula) com uma resina de TEFLON (PTFE - politetrafluoretileno) [2]. A polimerização realizou-se à temperatura de 120°C durante 75 minutos. O aço inoxidável com pós de TiO_2 foi utilizado para degradar corante azul de metileno em solução aquosa, ativado por radiação UV proveniente de uma lâmpada

de mercúrio com potência de 15 W, os ensaios foram repetidos mas com luz solar como fonte de radiação. Neste estudo foi observado que a luz solar era mais eficiente (próxima de 99%) do que a radiação UV (95%). Estes autores concluíram também que a acidez da solução aquosa aumentava a eficiência do processo [2].

Os materiais cerâmicos também têm sido utilizados como substratos para os agentes fotocatalíticos. Marcos *et al* [23] estudou a ação fotodegradativa de camadas de TiO₂ (Kronos) depositadas por serigrafia plana em placas cerâmicas (25 e 50 g.m⁻² de TiO₂). Após deposição as camadas de TiO₂ sofreram um tratamento térmico a 950°C para promover a aderência ao suporte. Neste estudo as placas cerâmicas foram expostas à luz visível artificial e asseguraram, ao final de 8 horas de ensaio, valores de 90% de descoloração de uma solução de laranja II com uma concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ a uma taxa de degradação de 5,6x10⁻³ min⁻¹.

Rego [22] estudou a atividade fotodegradativa, sob a ação da radiação visível artificial e natural, de camadas de ZnO e de TiO₂ depositadas (50 g.m⁻²), por pulverização, em placas cerâmicas. As camadas apresentaram um desempenho interessante, tendo atingido, ao final de 10 horas de exposição, 90% de descoloração da solução de laranja II a uma velocidade de reação de 2,9x10⁻³ min⁻¹. O melhor desempenho observou-se para a solução com 20 mg.L⁻¹ de laranja II e pH aproximadamente neutro.

Seabra *et al* [24] depositou, por pulverização, uma mistura de TiO₂ e tinta polimérica (Megapol 1000 S500, CIN) em placas de alumínio 5005. As placas foram expostas a radiação maioritariamente visível artificial (Philips ML-160W) e natural (solar). Os melhores resultados foram obtidos para as camadas com 100 g.m⁻² de TiO₂ e com a composição de 1:1 (em peso) de TiO₂ e tinta poliéster. Neste estudo foi alcançada uma atenuação de cerca de 95% ao fim de 22 horas de exposição a uma taxa de degradação de 2,2x10⁻³ min⁻¹. Estes resultados foram alcançados para uma solução do corante Laranja II, com uma concentração de 20 mg.L⁻¹ e pH 7.

A área superficial específica, a taxa de conversão eletrão/buraco e o tipo de radiação, são fatores que influenciam a atividade fotocatalítica do óxido de titânio [18, 19].

2.4. Métodos de deposição

2.4.1. Pulverização

A pulverização é uma técnica de deposição muito antiga. As primeiras imagens criadas pelo homem recorrendo a esta técnica têm cerca de 35 mil anos e podem ser observadas no sudeste de França. Estas imagens foram produzidas soprando um pigmento através de um tubo.

No entanto, considera-se que Abner Peeler foi o inventor do aerógrafo em 1978. Este desenvolveu um dispositivo (aerógrafo) de pintura no qual um jato de ar promovia o aumento ou a diminuição do fluxo de tinta que era depositado na superfície a pintar. Três anos mais tarde Peeler vendeu a ideia à Liberty Walkup e a patente foi registada em seu nome.

O aerógrafo permite uma pintura uniforme sendo evitadas as marcas do pincel. Esta técnica foi muito usada entre as décadas de 20 e 40, sendo ainda largamente usada na indústria.

O aerógrafo necessita de uma fonte de ar comprimido (compressor) pois a dispersão da tinta é efetuada recorrendo ao ar comprimido. A tinta é colocada num copo acoplado à pistola. Este pode estar em baixo ou em cima, definindo assim o modo de alimentação da tinta, por sucção ou gravidade, respetivamente.

O aerógrafo pode ainda ser de ação simples ou dupla (Figura 2.3). O gatilho do aerógrafo de ação simples apenas serve para libertar o jato de tinta pré-determinado pelo fabricante. No caso do aerógrafo de ação dupla o gatilho permite regular o fluxo de ar e de tinta [24].

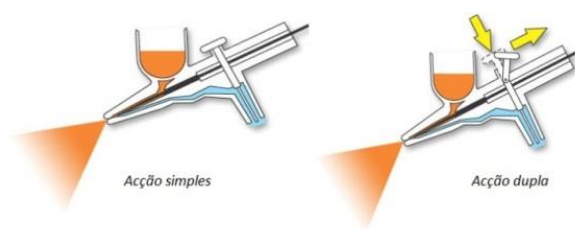


Figura 2.3: Aerógrafo de ação simples e ação dupla [12].

As características da suspensão utilizada, nomeadamente a densidade e a viscosidade, têm uma grande influência na qualidade da superfície obtida pelo que devem ser otimizadas de modo a obter camadas homogêneas e com a quantidade pretendida.

2.4.2. Deposição eletroestática

A pintura com pó, conhecida na indústria pelo termo ‘*powder coating*’ é um processo que, dados os seus requisitos, envolve um conhecimento multidisciplinar. O estudo tem que partir da produção do pó, passar pela sua fluidização e terminar no seu transporte até ao substrato [25].

O processo de deposição electroestática mais utilizado industrialmente é a corona o qual se encontra esquematizado na Figura 2.4.

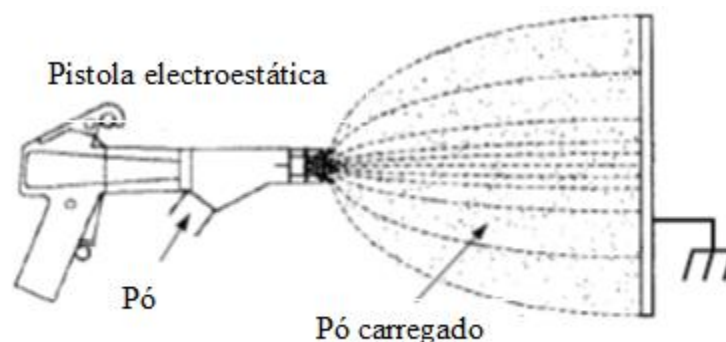


Figura 2.4: Esquema de funcionamento de uma pistola electroestática[25].

Neste processo o pó é transportado por uma corrente de ar através da pistola. As partículas de tinta adquirem carga electroestática, normalmente de polaridade negativa, devido à presença de um eléctrodo que a pistola possui e que está ligado a um gerador de alta tensão [26]. A peça onde se pretende depositar a tinta em pó está ligada à terra e apresenta polaridade positiva e potencial zero. Entre a pistola e a peça é criado um campo eléctrico por onde as partículas de tinta são transportadas. A intensidade do campo eléctrico na ponta da pistola é elevada e ioniza o ar em seu redor, os iões formados deslocam-se na direcção do substrato a alta velocidade ($\sim 100 \text{ m.s}^{-1}$) e criam o seu próprio campo eléctrico. Os iões originados cruzam o campo eléctrico das partículas de tinta e estas colidem iniciando o bombardeamento iónico, o ião adere à superfície da tinta aumentando a carga da partícula ao longo do percurso (Figura 2.5) [27].

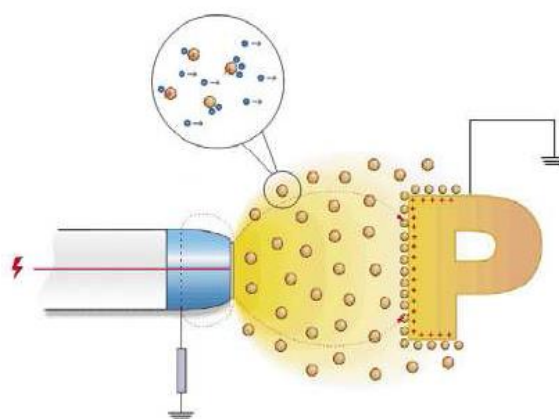


Figura 2.5: Esquema do transporte de partículas ionizadas [27]

No percurso entre a pistola e o substrato as partículas de tinta adquirem carga máxima repelindo o excesso de íons em seu redor; como evidenciado na Figura 2.6. Fica assim completo o bombardeamento iônico e deste modo as partículas de tinta têm carga suficiente para aderirem ao substrato.

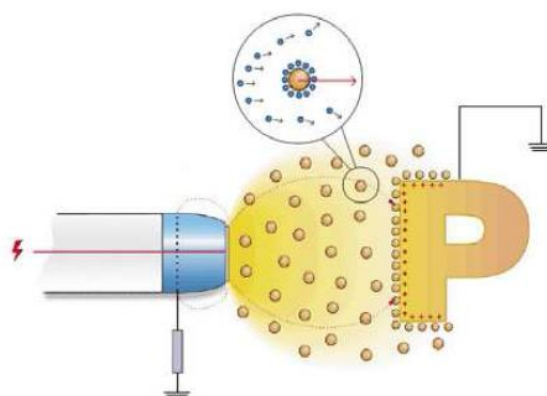


Figura 2.6: Partículas com carga máxima repulsando o excesso de íons em seu redor [27].

Após o processo de deposição a superfície do substrato fica revestida por uma camada de tinta que forma um filme fino e contínuo após a cura polimérica.

Este processo é interessante do ponto de vista da recuperação do pó pois é recuperável quase na sua totalidade. A cabine onde é feita a deposição é parcialmente fechada e a tinta

que não é depositada é recolhida, misturada com pó novo e utilizada para deposição [25, 27].

2.4.3. Serigrafia plana

A técnica de serigrafia começou a ser utilizada aquando da construção da muralha da China e das pirâmides do Egipto. O termo serigrafia provém do grego *serikon* que significa seda, e de *graphos* no sentido de escrever, desenhar, gravar.

Na técnica de serigrafia é necessário um quadro serigráfico, com uma tela com o desenho, e uma raclete. O método consiste na passagem da tinta serigráfica, da parte superior do quadro para a superfície a serigrafar, através da aplicação de pressão pela passagem da raclete sobre a tela, encontrando-se o processo ilustrado na Figura 2.7.

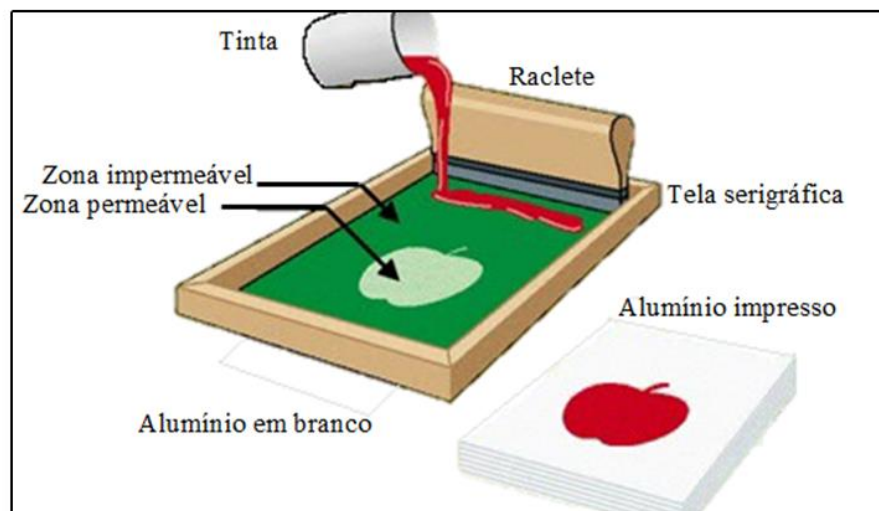


Figura 2.7: Processo de serigrafia [28].

A tela serigráfica é sustentada por um caixilho que pode ser de madeira ou metal, normalmente quadrado ou retangular. Este tem de ser rígido de modo a suportar a pressão aplicada na tela quando se faz passar a tinta para o suporte [17].

A tela ou malha serigráfica pode ser de nylon ou poliéster e tem de apresentar uma textura regular, elevada resistência mecânica e química. As telas são caracterizadas por um número ao qual corresponde o número de fios por centímetro linear. Na generalidade, quanto menor for este número, menor será a definição obtida para o desenho e mais aberta

será a malha; pelo contrário, a um maior número de fios corresponde um desenho mais definido e à passagem de uma menor quantidade de tinta [17].

Outro parâmetro que interfere na definição do desenho e na quantidade de tinta que passa para o suporte é o diâmetro do fio que constitui a tela serigráfica (Figura 2.8). Quanto maior for o seu diâmetro, para o mesmo número de fios, menor é a abertura da malha, passando menos tinta, e maior será a resistência mecânica da tela.

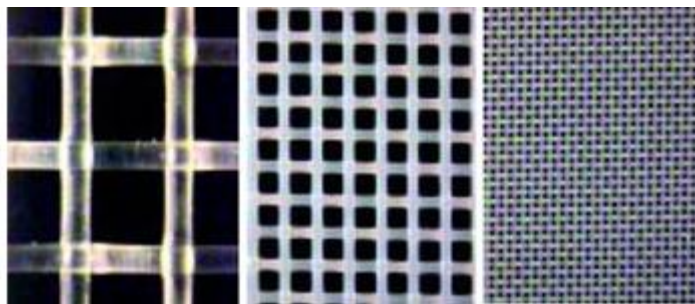


Figura 2.8: Telas serigráficas com fios de diferentes diâmetros.

O acessório que se utiliza para espalhar a tinta sobre a tela e exercer pressão para que esta passe para o suporte denomina-se raclete. Esta é constituída por um cabo (de madeira ou de metal) e uma lâmina, de borracha ou de poliuretano. Dependendo do tipo de impressão que se pretende, a lâmina pode apresentar diferentes cortes, durezas e tamanhos.

A tinta é um componente muito importante para a qualidade do processo. A sua composição e características (em particular a viscosidade) variam com o material a serigrafar e com o tipo de tela serigráfica. Por exemplo, quanto mais elevado é o número de fios da tela serigráfica menor terá de ser a sua viscosidade.

2.5. Tintas em pó

As tintas em pó podem ser aplicadas sem qualquer tipo de solvente, e são 100% reutilizáveis, minimizando a agressão ambiental. São constituídas por partículas finas de polímero orgânico termoplástico ou termorrígido, contêm pigmentos e, por vezes, cargas e aditivos [27]. Podem ser aplicadas em inúmeros substratos sob a forma de camadas finas.

As primeiras tintas em pó a serem usadas foram as tintas de resina epóxi, ou seja, constituídas por polímeros que contêm o grupo epóxi (Figura 2.9).

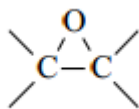


Figura 2.9: Grupo Epóxi ou Anel Oxirano.

Na década de 90 foi desenvolvida uma tinta de poliéster puro, constituída por um poliéster saturado e um endurecedor apropriado.

As tintas termoplásticas não sofrem qualquer reação química durante a polimerização, mantendo a estrutura química inicial. Apresentam elevada cristalinidade e massa molar; as desvantagens são a sua elevada temperatura de fusão, a dificuldade em as corar e a baixa resistência a solventes. As tintas termorrígidas são as mais usadas e caracterizam-se pela ocorrência de reações químicas irreversíveis durante a cura na qual a estrutura linear passa a tridimensional. Normalmente exibem uma elevada resistência a solventes e uma boa adesão ao substrato. Inicialmente têm baixa massa molar mas as reações que ocorrem durante a cura transformam-na num material com elevada massa molar [29].

A deposição electrostática utiliza preferencialmente tintas com resinas termorrígidas. Os produtos mais frequentemente revestidos com estas tintas são peças em metal, como molduras de janela e outros componentes do exterior dos edifícios, acessórios e componentes de automóveis, extintores de incêndio, entre outras.

2.6. Corante Laranja II

O uso de pigmentos e corantes pelo homem tem longos anos, remonta aos primórdios da humanidade tendo estes sido utilizados nas pinturas rupestres e nos tecidos coloridos da civilização egípcia.

Atualmente os corantes são utilizados em vários materiais como, por exemplo, nos têxteis, no papel e nas tintas. Estes devem ser estáveis à luz, aos processos de lavagem e apresentar uma fixação uniforme ao substrato. Muitas vezes os corantes são confundidos com os

pigmentos, no entanto a sua solubilidade é muito diferente. Os pigmentos são praticamente insolúveis no meio onde se encontram, pelo contrário os corantes dissolvem-se na matriz, formando uma mistura homogênea [20].

A versatilidade de aplicações dos corantes na indústria aliada a sua utilização por via líquida gera, normalmente, efluentes contaminados o que causa problemas ambientais e de saúde pública, pois são compostos de difícil biodegradabilidade aumentando a toxicidade dos efluentes

Os corantes podem ser obtidos naturalmente ou sintetizados. Os primeiros têm origem em animais, plantas ou minerais; os outros são obtidos industrialmente apresentando, contudo, propriedades semelhantes. Os corantes podem ainda ser classificados quanto à sua estrutura química, considerando a parte da molécula responsável pela cor (grupo cromóforo), este fenómeno deve-se à absorção de radiação na zona do visível [12, 21]. A adsorção é devida à presença de ligações duplas conjugadas do tipo $-C=O$, $-N=O$ ou $-N=N$. A molécula de corante tem ainda um grupo funcional que determina as características essenciais ao transporte e fixação do grupo cromóforo ao substrato (têxtil, papel, polímeros, entre outros).

A classificação dos corantes aconteceu pela primeira vez em 1924 pela Society of Dyers and Colourists, dando origem à Colour Index (CI), reunindo cerca de 1200 corantes em 25 grupos, consoante a sua aplicação e forma química quando conhecida, por exemplo: corantes básicos, corantes ácidos, corantes reativos, corantes branqueadores, etc.

Os corantes ácidos são largamente utilizados para tingir fibras têxteis (80-85 % nylon e 10-15% lã). A sua estrutura química é constituída por um ou mais grupos sulfónicos ou ácidos carboxílicos e possuem elevada solubilidade em água.

As ligações iónicas entre a parte sulfónica (ácida) do corante e os grupos amino (básica) das fibras promovem a ligação corante-fibra. Na presença de ácido os grupos amino são transformados em grupos catónicos.

O corante laranja II é exemplo de um corante ácido tem a fórmula molecular $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ e apresenta a estrutura exibida na Figura 2.10. A absorção do laranja II ocorre entre os 480 nm e os 490 nm, a cor absorvida é azul-esverdeado e a cor complementar (cor observada) é o laranja.

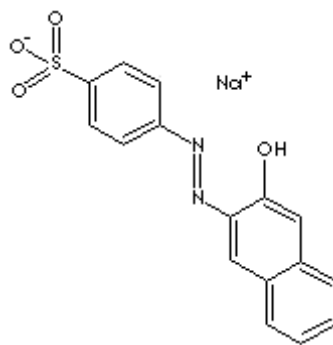


Figura 2.10: Estrutura química da molécula do corante laranja II [30].

A descoberta deste corante remonta ao século XIX (1876) por Roussin e este tem variadíssimas aplicações, podendo ir do tingimento de fibras ao tingimento de alimentos e medicamentos.

Capítulo III

R e a l i z a ç ã o e x p e r i m e n t a l

3. Realização experimental

Este trabalho visa a obtenção de camadas com propriedades fotocatalítica. A primeira fase deste trabalho consiste na caracterização dos materiais utilizados (pó de óxido de titânio e tinta).

A segunda fase consiste em misturar os pós caracterizados, deposição da mistura por diferentes métodos (pulverização, eletrodeposição, aplicação a seco e serigrafia) no substrato de alumínio e posterior caracterização morfológica das camadas.

A terceira fase pressupõe avaliar as propriedades fotocatalíticas em meio aquoso e gasoso, bem como avaliar propriedades de autolimpeza.

3.1. Caracterização dos pós e camadas

No presente trabalho foram testados três pós comerciais de óxido de titânio: Kronos da Warwick (K), o Chinês da Quimialmel (Qc) e o CR 826 da Quimialmel (Qcr). Utilizaram-se ainda duas tintas poliméricas termorrígidas cedidas pela Extrusal (D1036 Gloss e Red da Interpon) [31].

3.1.1. Difração de raios X

As fases cristalinas presentes no pó de TiO_2 , nas tintas poliméricas e nas camadas fotocatalíticas foram determinadas recorrendo à difração de raios X tendo-se para tal utilizado um difractómetro Rigaku Geigerflex D/Max-Series, tendo a aquisição dos dados sido realizada entre 0 e 180° (2θ).

3.1.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) foi utilizada para avaliar a granulometria e a morfologia dos pós e das camadas tendo-se para tal utilizado um microscópio *Hitachi, SU 70* que trabalha a 15 kV, equipado com sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As amostras foram preparadas colocando uma pequena quantidade de pó sobre uma fita de carbono, previamente colada no porta amostras. No caso das camadas foi cortada uma pequena parte do centro da placa e fixada com cola de carbono no porta amostras. De seguida efetuou-

se a deposição de um filme de carbono sobre as amostras. A avaliação da distribuição dos vários elementos químicos nas camadas foi efetuada recorrendo ao EDS.

3.1.3. Rugosidade superficial

As superfícies devem ser adequadas ao tipo de função que exercem. O acabamento superficial é tanto mais importante quando é necessária elevada resistência à corrosão e à fadiga, determinadas propriedades óticas, etc. O acabamento superficial pode ser medido através da rugosidade superficial, a qual é expressa em micrómetros, e que resulta de irregularidades (pequenas saliências e reentrâncias). Estas irregularidades podem desempenhar um papel importante no comportamento dos microssistemas, afetando tanto o desempenho como a sua eficiência. A rugosidade pode ser causada pelo processo de produção das superfícies ou defeitos que possam existir no substrato.

A rugosidade das superfícies pode ser dividida em dois tipos:

- Macro-geométrica, caracteriza-se pelos defeitos ou ondulação da superfície, pode ser medida com instrumentos de medição convencionais (exemplo: craveira);
- Micro-geométrica, relacionada com a rugosidade aleatória ou periódica, podendo ser medida apenas com instrumentos especiais, tais como rugosímetros ou perfilómetros.

Os aparelhos que medem a rugosidade (perfilómetros) são constituídos por uma base que serve de suporte às amostras e um braço apetrechado com um apalpador que realiza a leitura da superfície. O braço efetua um movimento de translação ao longo da superfície descrevendo um determinado trajeto de palpação denominado comprimento de palpação (Lt). Na Figura 3.1 encontra-se uma representação esquemática do sistema de medição de rugosidade.

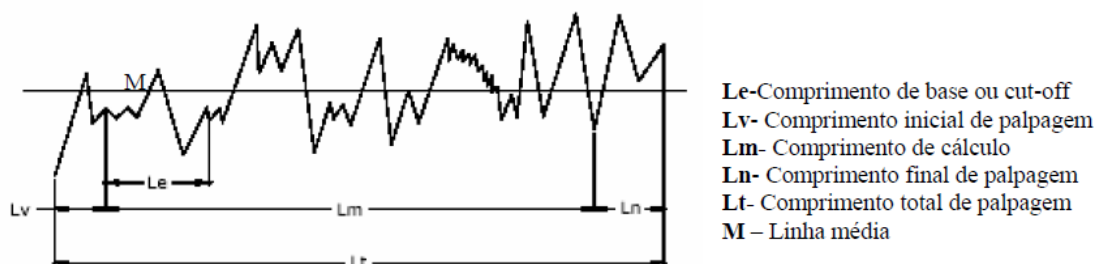


Figura 3.1: Representação esquemática de comprimentos analisados durante o processo de medição de rugosidade [32]

A linha média pode ser definida como uma linha disposta paralelamente à direção da superfície, dentro do comprimento de cálculo, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendida entre ela e a superfície, seja igual à soma das áreas inferiores.

O comprimento inicial de palpagem (L_v) é a extensão da primeira parte do primeiro intervalo, delineado sobre a linha média, não sendo utilizado na avaliação da rugosidade. Este intervalo inicial tem a finalidade de permitir o amortecimento das oscilações mecânicas e elétricas iniciais do sistema de medição e centrar o perfil de rugosidade. O comprimento de cálculo (L_m) é a extensão do intervalo útil do perfil de rugosidade usado diretamente na avaliação sobre a linha média. O comprimento final de palpagem (L_n) é a extensão da última parte do intervalo palpado sobre a linha média e não utilizado na avaliação. O intervalo final tem a finalidade de permitir o amortecimento das oscilações mecânicas e elétricas finais dos sistemas de medição. O comprimento total de palpagem (L_t) é o percurso total palpado pelo sistema de medição, ou seja, é a soma dos percursos inicial, de cálculo e final. O comprimento de base ou “*cut-off*” (L_e) é igual a um quinto do percurso de medição. O comprimento de base deve ser o suficiente para avaliar a rugosidade, isto é, deve conter todos os elementos representativos de rugosidade [32].

A rugosidade média (R_a) consiste na média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do comprimento de cálculo. Como a rugosidade média é um valor médio, pode por vezes não dar indicação direta do estado da superfície. Assim, pode ser útil utilizar outros parâmetros tais como: a profundidade média da rugosidade (R_z), que se define como a média aritmética dos cinco valores da rugosidade parcial, sendo esta a soma dos valores absolutos

das ordenadas dos pontos mais afastados, acima e abaixo da linha média, existentes dentro de um comprimento base (L_e); a rugosidade máxima ($R_{m\acute{a}x}$), que se define como o maior valor das rugosidades parciais que se apresenta no comprimento de cálculo (L_m); rugosidade total (R_t), que corresponde à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de cálculo (L_m), independentemente dos valores de rugosidade parcial [32].

No presente estudo avaliou-se a micro-rugosidade com a ajuda de um perfilómetro *Perthomer M1* da Mark (Figura 3.2) seguindo a norma ISO 3274.

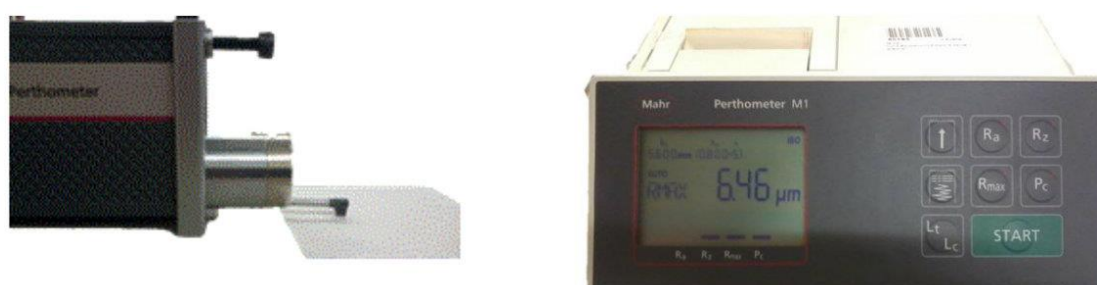


Figura 3.2: Perfilómetro *Perthomer M1* da Mark.

3.2. Processamento das camadas

3.2.1. Desengordamento das placas de alumínio

As placas de alumínio (Espancolor, Paneles de Alumínio 5005; 140x70x0,8mm) apresentavam, na sua superfície, alguma gordura o que dificultava uma deposição uniforme das camadas de titânia. Para remover essa gordura adicionaram-se 5 gramas de tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) um litro de água a ferver e mergulharam-se as placas de alumínio durante 10 minutos. Removeram-se, passaram-se por água corrente e secaram-se.

3.2.2. Preparação das misturas e métodos de deposição.

A deposição de TiO_2 em placas de alumínio foi efetuada recorrendo a quatro métodos: a pulverização, a eletrodeposição, a aplicação a seco e a serigrafia plana. De modo a fixar o óxido de titânio às placas de alumínio é necessário promover a aderência das partículas ao substrato. Para tal, recorreu-se a duas tintas polimérica termorrígidas utilizadas pela

Extrusão na lacagem do alumínio as quais têm densidades entre 1,2 e 1,7 g.cm⁻³ dependendo da cor [29].

A primeira etapa consistiu na eliminação dos aglomerados presentes no óxido de titânio tendo-se para tal recorrido a um peneiro de 500 µm. A preparação das misturas para posterior aplicação é dependente do método de aplicação utilizado. A mistura dos pós (titânia e tinta polimérica) foi feita em proporções mássicas (1:1), no caso da pulverização e da serigrafia plana. Dependendo do método de deposição, foi adicionada água (pulverização) ou um veículo serigráfico (WB 41, Cerandro) no caso da serigrafia, à mistura da tinta com o óxido de titânio. Após a mistura do pó com o respetivo dispersor esta foi sujeita a agitação durante 10 minutos e posteriormente peneirada de modo a garantir uma boa homogeneidade. A água e o veículo serigráfico foram adicionados até se obter uma consistência adequada das misturas.

A pulverização foi realizada com uma pressão de 1,3 bar e com um caudal de, aproximadamente, 190 cm³ min⁻¹. A pistola de pulverização é ilustrada na Figura 3.3.



Figura 3.3: Pistola utilizada na pulverização das camadas.

Na deposição das camadas pelo processo de serigrafia plana utilizou-se um quadro com aro metálico e uma tela serigráfica com 32 fios por cm linear (32HD). O número de passagens da raclete determinou a gramagem/quantidade de tinta/óxido de titânio depositado sobre as placas de alumínio.

No processo de pintura electrostática o pó isolador (resistividade $> 10^7$ MΩ·cm) [27] tem que ser bombardeado ionicamente para adquirir carga. O pó é colocado num reservatório e fluidizado para que possa ser transportado pneumaticamente a um fluxo controlado. A pistola encontra-se ligada a uma fonte de alta tensão (50/60 KV), o pó quando é

pulverizado (1,38 bar) adquire cargas que formam um campo elétrico entre a pistola e a peça que está ligada à terra.

A deposição das camadas foi efetuada na empresa Extrusal e foi realizada de duas formas: (i) misturou-se tinta e óxido de titânio na proporção 1:1 em peso e aplicou-se sobre as placas e (ii) aplicou-se primeiro uma camada de tinta polimérica e depois uma camada de óxido de titânio. Na Figura 3.4 está ilustrado o processo de deposição electrostática.

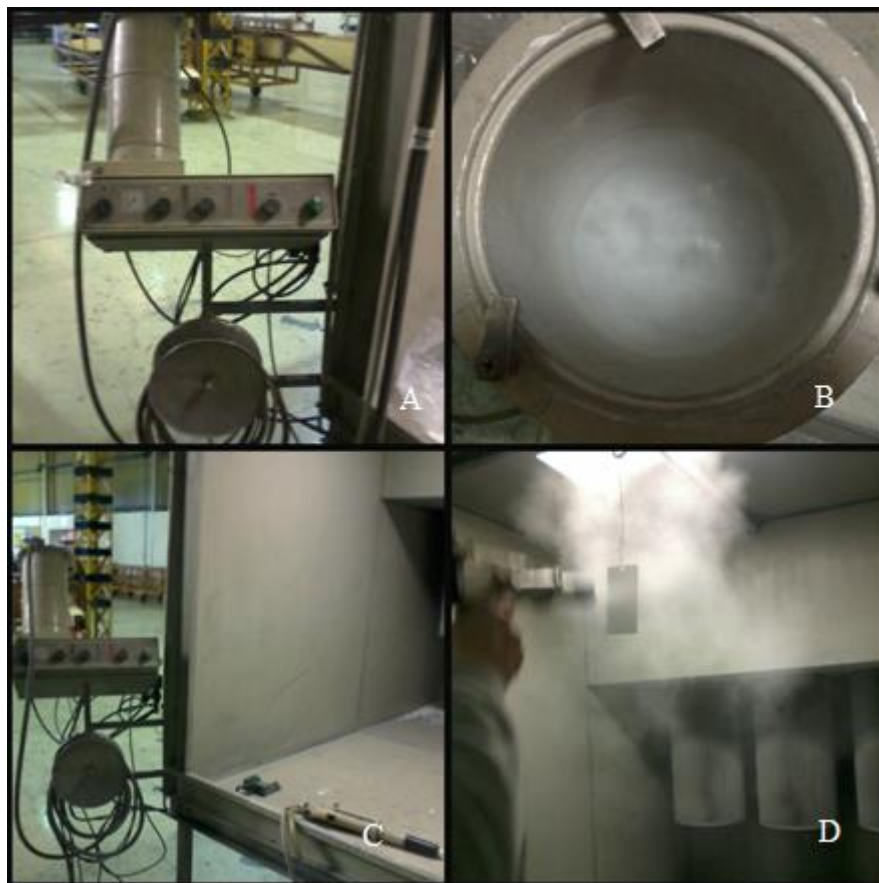


Figura 3.4: Deposição electrostática (a: painel de controlo, b: tinta fluidizada, c: cabine de deposição, d: deposição na placa de alumínio).

No método denominado ‘aplicação a seco’ depositou-se, com a ajuda de um peneiro grosseiro, primeiro a tinta polimérica e depois o óxido de titânio de modo a cobrir de forma uniforme toda a superfície da placa metálica. Independentemente do método utilizado para a deposição da camada a cura da tinta polimérica foi efetuada a 200°C, durante 25 minutos, numa estufa *Ecocell*. Na Tabelas 3.3.1 apresentam-se as condições de cura (tempo e temperatura) da tinta polimérica.

Tabela 3.1: Condições de cura da tinta D1036 Gloss [33].

<i>Tempo de cura (minutos)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
20-40	170
10-20	180
8-16	200
4-10	210

3.3. Atividade fotocatalítica

3.3.1. Ensaios de descoloração da solução aquosa de laranja II

A radiação é a propagação de energia e pode ser caracterizada pelo seu comprimento de onda. O espectro eletromagnético organiza os diferentes tipos de radiação em função do comprimento de onda e respetiva frequência.

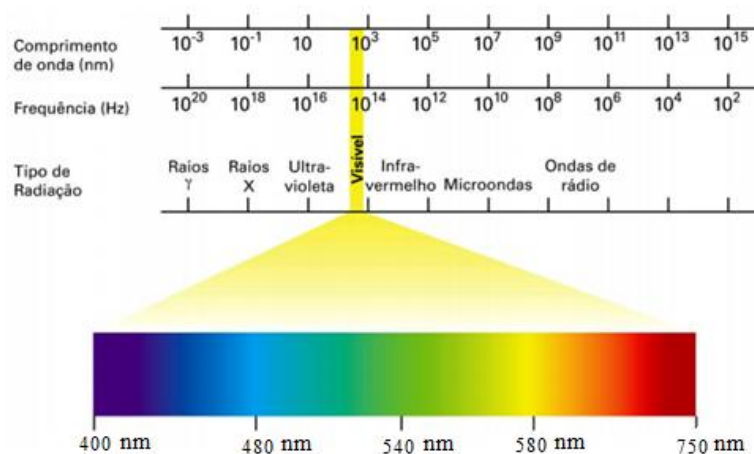


Figura 3.5: Representação do espectro eletromagnético[12].

O sol é uma fonte de radiação eletromagnética, no entanto, a atmosfera terrestre tem a capacidade de evitar que as radiações mais energéticas atinjam a superfície terrestre, onde

causariam danos irreparáveis sobre a Biosfera. A radiação visível encontra-se entre os 400 e 750 nm [17].

A radiação ultra violeta encontra-se no espectro eletromagnético entre a luz visível e os raios X como demonstra a Figura 3.5. O Comité Internacional da Iluminação recomenda a divisão entre UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280) e UV-C (280-100 nm).

A radiação UV é frequentemente usada como agente bactericida em tratamentos da água e do ar mas tem o inconveniente de não eliminar a massa microbiana após a sua inativação. Nos meios gasosos esta pode ser transportada pelo ar e ser causadora de reações alérgicas.

A energia da radiação UV é absorvida pelo ácido desoxirribonucleico (ADN) e pelo ácido ribonucleico (ARN) das moléculas, alterando a sua composição por fotólise. Esta alteração induz a modificação do seu código genético e inibe a sua replicação [34, 35].

Nos ensaios de fotodegradação foram utilizadas dois tipos de radiação: lâmpadas Philips ML-160W, para a radiação maioritariamente visível, e lâmpada Philips Fluor G23 PL-S 9W TUV-A, no caso da radiação maioritariamente UV-A. As suas curvas de emissão estão patentes na e nas Figuras 3.6 e 3.7, respetivamente.

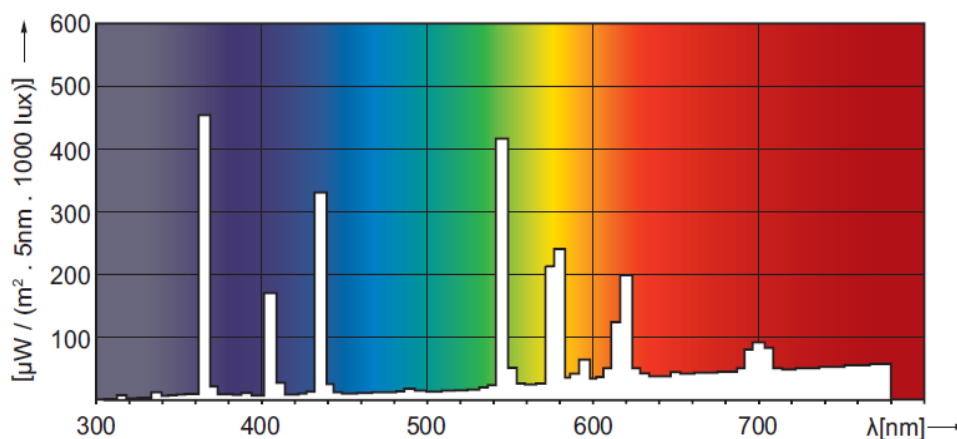


Figura 3.6: Curva de emissão da lâmpada Philips ML-160W [36]

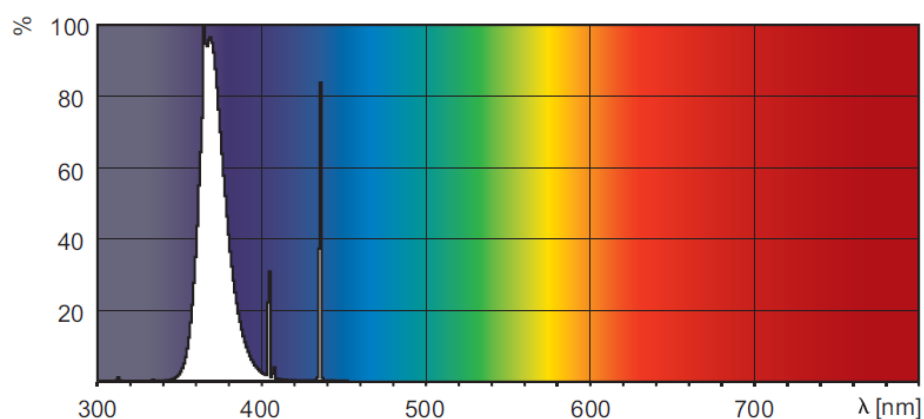


Figura 3.7: Curva de emissão da lâmpada Philips Fluor G23 PL-S 9W TUVA [36].

Tendo em conta estudos anteriores [25, 35, 37] onde os ensaios decorreram num fotorreator com capacidade para cinco placas de alumínio (área exposta de $0,049 \text{ m}^2$) e 2 litros de solução corada (20 mg.L^{-1}) e foi utilizada uma lâmpada Philips ML-160W, estas condições foram otimizadas no reator construído (reator 1). Este é constituído por um vidro de janela com 6 mm de espessura de modo a filtrar a radiação UV (Figura 3.8).

Os ensaios de fotocatalise iniciaram-se com o estudo da degradação de uma solução de corante laranja II (sal bi-sódico, Fluka AG, Buchs, Switzerland) utilizando os três pós de óxido de titânio (K, Qc, Qcr) em suspensão. Nestes ensaios utilizou-se a lâmpada de radiação visível, $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de óxido de titânio e 10 mg.L^{-1} de corante laranja II. Utilizaram-se 2 litros de solução aquosa corada ($\text{pH}=7$) em cada um dos três tanques do reator e recorreu-se a uma bomba de ar para manter as partículas em suspensão. O esquema do fotorreator desenvolvido neste trabalho está patente na Figura 3.8.

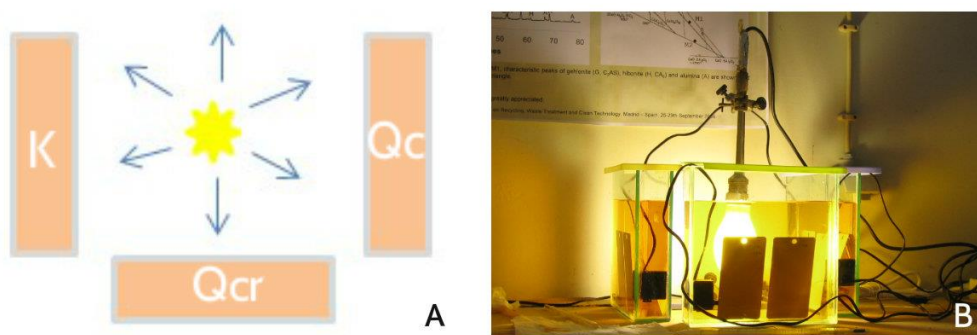


Figura 3.8: A- Esquema (vista de cima) e reator (B) com a lâmpada Philips ML-160W (Pós K, Qc e Qcr, radiação visível).

Uma vez selecionado o óxido de titânio com maior capacidade de fotodegradação da solução do corante laranja II, utilizou-se outro fotorreator (reator 2) desenvolvido para a utilização de radiação maioritariamente do tipo UV. Este é constituído por um tanque de PMMA (polimetil-metacrilato) com 2 mm de espessura e uma tampa de vidro borossilicato com 2 mm de espessura (Figura 3.9) e tem como fonte de radiação a já referida lâmpada G23 PLS-9W (radiação UV-A). Nos ensaios utilizaram-se 2 litros de solução aquosa corada (pH=7). A renovação da solução de corante laranja II que está em contacto com o pó ou com as placas de alumínio é assegurada por uma bomba de água que promove a agitação da solução.

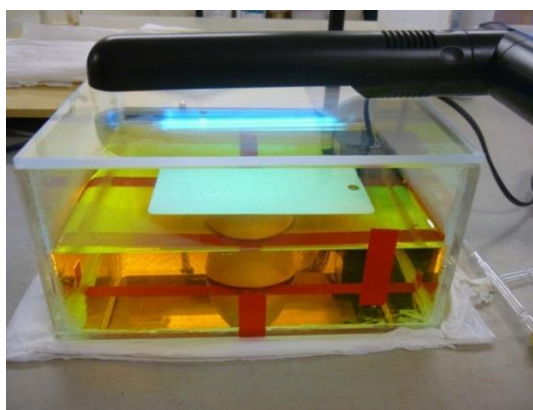


Figura 3.9: Fotorreator com lâmpadas UV-A.

A primeira etapa do trabalho foi a realização de ensaios de controlo: (i) ausência de óxido de titânio mas com a mesma concentração de corante e na presença da radiação UV-A, (ii) total ausência de luz, 0,4 g.L⁻¹ de óxido de titânio e 10 mg.L⁻¹ de corante e (iii) 0,4 g.L⁻¹ de óxido de titânio e 10 mg.L⁻¹ de corante na presença de radiação UV-A. No caso das placas de alumínio revestidas com as camadas fotocatalíticas as condições de ensaio testadas estão indicadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Ensaios realizados com placas de alumínio revestidas com camadas fotocatalíticas.

<i>Métodos de deposição</i>	<i>Corante Laranja II</i>		<i>Radiação</i>	
	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹	UV-A	Solar
Pulverização	•		•	
Eletrodeposição	•		•	
Aplicação a seco	•	•	•	•
Serigrafia	•	•	•	•

A lâmpada encontra-se a 5 cm de distância das placas sendo a potência da radiação que chega às amostras cerca de 7 W.m⁻². Nos ensaios sob irradiação solar (Figura 3.11) o procedimento foi semelhante, tendo-se utilizado o mesmo reator e as mesmas concentrações de laranja II (2 litros de solução aquosa com pH 7).

A Figura 3.10 apresenta o espectro da luz solar, apenas 3 a 5% da radiação total possui energia igual ou superior à correspondente ao hiato de energia de excitação dos elétrons do fotocatalisador ($\lambda \sim 388\text{nm}$) [38].

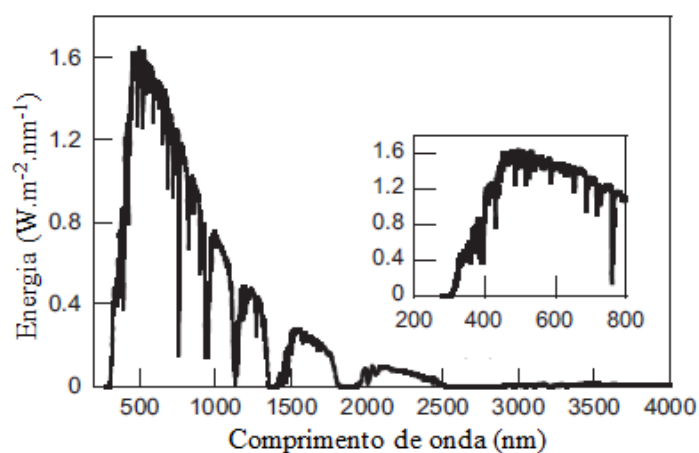


Figura 3.10: Espectro da radiação solar e ampliação de uma parte da luz ultravioleta e visível (espectro da American Society for Testing e Materials-ASTM)[38]

A radiação UV-A variou entre os 5 W.m^{-2} e 17 W.m^{-2} , tendo o pico mais elevado ocorrido entre as 11h e as 14h.

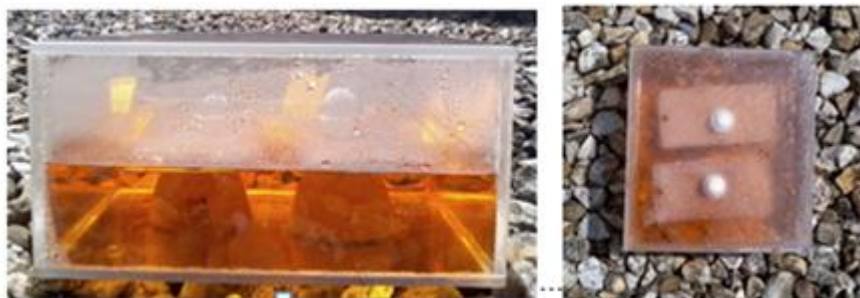


Figura 3.11: Ensaios de fotodegradação com radiação solar.

De modo a quantificar a atividade fotodegradativa foram retiradas periodicamente pequenas amostras da solução (aproximadamente 5 ml) até ao tempo máximo de 15 horas, sendo medida a absorvância.

3.3.2. Espectroscopia de UV-Vis

A espectrofotometria é um método analítico que se baseia na interação da matéria (moléculas, átomos ou iões) com a radiação eletromagnética. Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção, emissão e reflexão da radiação eletromagnética por moléculas, quando os seus eletrões transitam de níveis energéticos. Quando a matéria é transparente parte da radiação é transmitida ao que se dá o nome de transmitância, outra parte é absorvida e domina-se absorvância. Se o material é opaco a radiação pode ser refletida, fenómeno ótico denominado por refletância.

A espectrofotometria UV-Vis baseia-se na absorção e/ou transmitância da radiação para comprimentos de onda entre os 200 e 400 nm, para os UV, e entre os 400 e 750 nm para a região do visível.

Os espectrofotómetros registam os valores da absorvância ou da transmitância em função do comprimento de onda. Neste trabalho foi utilizado um espectrofotómetro de UV/Vis Shimadzu UV-3100 (Figura 3.12) de feixe duplo. A água destilada foi utilizada como material de referência.

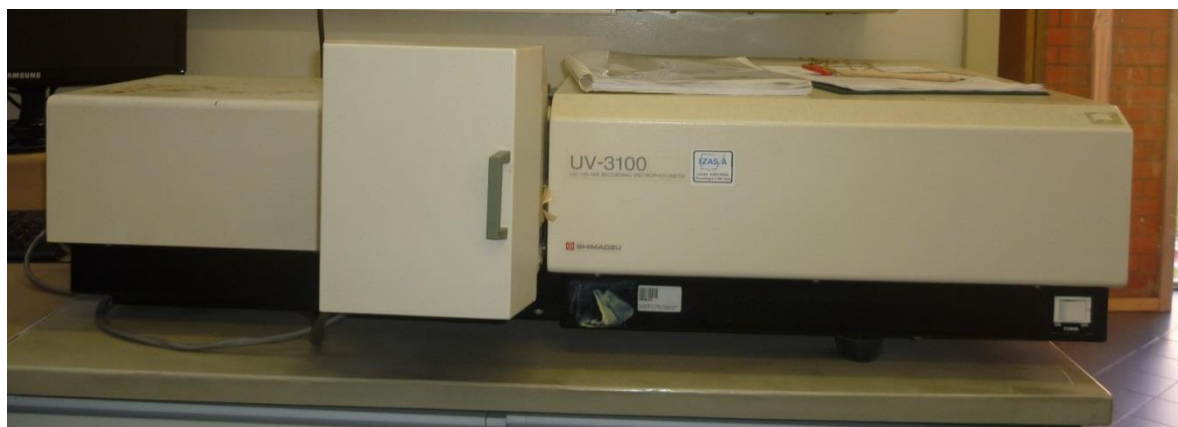


Figura 3.12: Espectrofotômetro de UV/Vis Shimadzu UV-3100.

O princípio de funcionamento desta técnica consiste na passagem de um feixe de luz monocromática, de comprimento de onda λ , através de uma solução, neste caso de corante laranja II. A quantidade de luz absorvida pela solução é dada pela diferença entre a intensidade da luz transmitida (I) e a intensidade da luz incidente (I_0). Nos espectrofotômetros de feixe duplo formam-se dois feixes de radiação: um atravessa a solução de referência e outro a amostra e ambos se direcionam para o detetor (Figura 3.13). As amostras são colocadas em células de quartzo, pois este material não absorve a radiação UV-A.

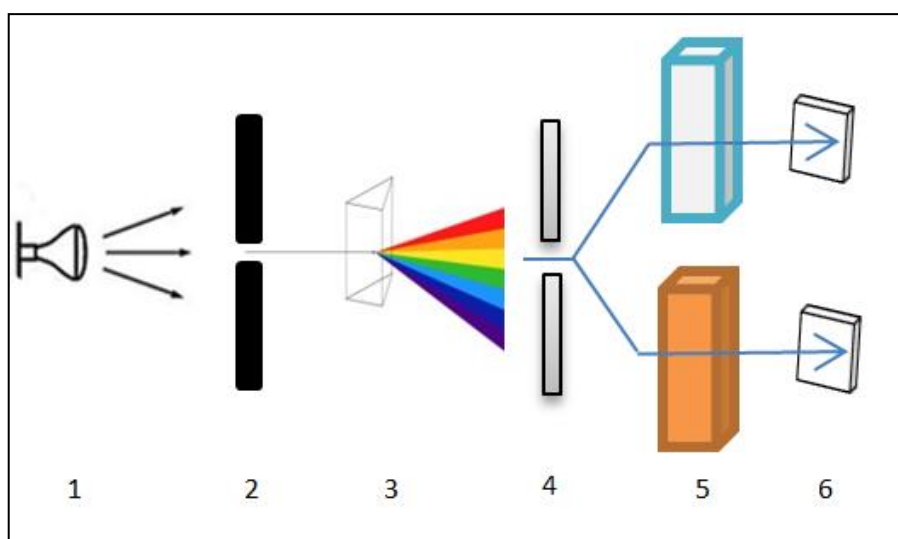


Figura 3.13: Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis. 1: Fonte da radiação; 2 - Fenda de entrada; 3: Prisma para dispersão da radiação; 4: Fenda de saída; 5: Célula de quartzo com 1cm de largura onde é colocada a amostra em estudo ($\approx 0,50$ mL); 6: Detetor.

A quantidade de luz absorvida pela amostra é avaliada e registada originando um espectro de absorção. Cada espécie química tem um espectro de absorção característico, sendo assim possível identificar espécies químicas através da espectroscopia de UV-Vis.

O método quantitativo permite determinar a concentração da amostra pela medição da quantidade de luz absorvida. A relação é dada pela Lei de Lambert-Beer [39] apresentada na equação 4:

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Equação 4

onde A é a absorvância, ε é a absortividade molecular ou coeficiente de extinção ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l é o caminho ótico percorrido (cm) e C a concentração da substância na amostra (mol.L^{-1}).

A absorvância é descrita pela equação 5 [39]:

$$A = -\log(I/I_0)$$

Equação 5

A equação de Lambert-Beer mostra que a absorvância da amostra é diretamente proporcional à concentração da substância e ao caminho ótico percorrido pela luz na amostra.

3.3.3. Descontaminação gasosa

A descontaminação gasosa foi avaliada recorrendo a ensaios de fotodegradação de NOx (NO e NO₂) na presença das camadas de TiO₂. Os ensaios foram efetuados de acordo com a norma ISO 22197-1 e realizaram-se num fotorreator desenvolvido no Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro (Figura 3.14)



Figura 3.14: Fotorreator de descontaminação gasosa (A- analisador de gases, B- câmara hermética e sistema informático).

Nos ensaios utilizou-se uma mistura de ar K (ar puro sem contaminantes) e de NO_x. A variação da concentração de NO_x obteve-se variando o caudal de NO_x e mantendo fixo o caudal de ar K em 1 L.min⁻¹ para todos os ensaios efetuados. As válvulas presentes nas garrafas e no fotorreator (medidores de ar de entrada e saída) permitiram o controlo do caudal do ar o qual foi monitorizado num computador permitindo o ajuste da concentração inicial de NO_x.

Foram colocadas duas amostras, com 70x140 mm cada uma, numa câmara hermética (com um volume de 30 L) com a parte superior transparente, e irradiadas com uma lâmpada Ultra-vitalux 300 W da Osram. A curva de emissão da lâmpada é apresentada na Figura 3.15.

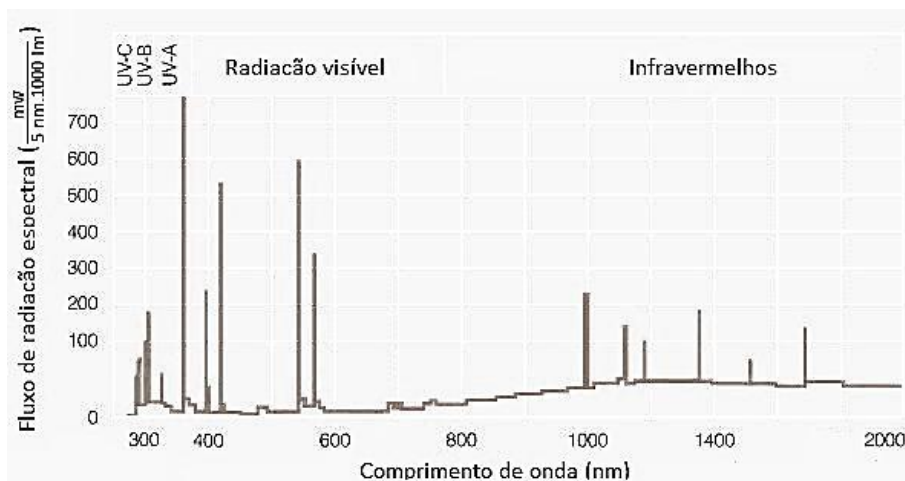


Figura 3.15: Curva de emissão da lâmpada Osram Ultra-vitalux[40]

A câmara foi refrigerada por um ventilador tal como está ilustrado na Figura 3.16.

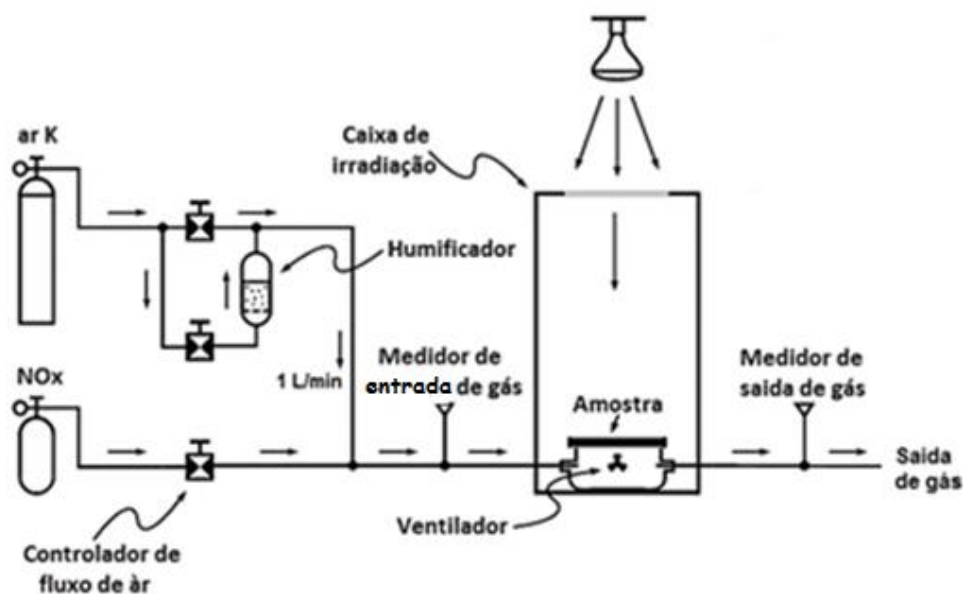


Figura 3.16: Esquema do fotorreator utilizado [4].

O registo, contínuo das concentrações de NO_x , NO e NO_2 foi efetuado por um analisador de gases da Environnement SA. (modelo AC 31M) que se encontrava agrupado ao reator. Após a estabilização da composição dos gases no interior da câmara do fotorreator a lâmpada foi ligada e monitorizou-se a variação da concentração dos óxidos de azoto (NO_x ,

NO, NO₂). Considerou-se o ensaio terminado quando a concentração de NO_x estabilizou. Neste trabalho foi estudada a influência da potência da radiação (através da variação da distância lâmpada à amostra) e a concentração de NO_x conforme se indica na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Ensaios de descontaminação gasosa.

	<i>Aplicação a seco</i>			<i>Serigrafia</i>	
Radiação UVA (W.m ⁻²)	1,94	17,5	1,94	17,5	17,5
Radiação visível (W.m ⁻²)	13,2	173	13,2	173	173
NO_x (ppm)	0,5	0,5	0,25	0,5	0,25

3.4. Molhabilidade superficial

A molhabilidade de uma superfície é a caracterizada pelo seu ângulo de contacto (θ). Quando o ângulo de contacto $\theta < 90^\circ$ considera-se molhabilidade elevada; pelo contrário, superfícies que garantem ângulo de contacto $\theta > 90^\circ$ têm uma molhabilidade reduzida (Figura 3.17). Esta característica das superfícies é extremamente importante para a sua autolimpeza [18, 41].

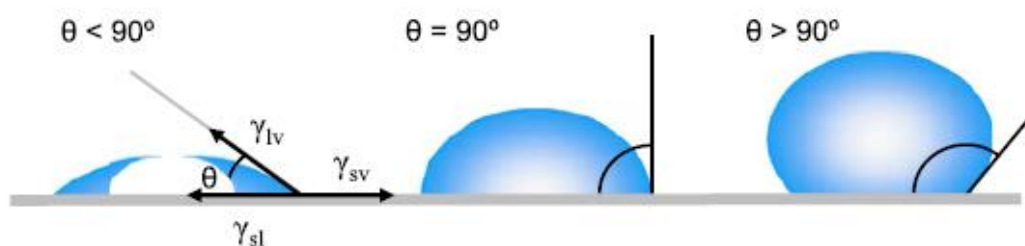


Figura 3.17: Ângulos de contacto de uma gota [41].

Idealmente, a forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido. Num líquido puro cada molécula é atraída, em todas as direções, pelas moléculas vizinhas pelo que a resultante das forças é praticamente nula. No entanto, as moléculas que se encontram

na superfície da gota não têm moléculas em toda a vizinhança o que faz com que se crie uma tensão superficial responsável pela forma da gota (Figura 3.18). Na prática, as forças exteriores, tais como a gravidade determinam a forma da gota e, conseqüentemente, o ângulo de contacto.



Figura 3.18: Tensão superficial causada pelo desequilíbrio de forças moleculares [41].

Thomas Young [41] descreveu, em 1805, o ângulo de contacto de uma gota de líquido sobre uma superfície plana como sendo resultante do equilíbrio mecânico das três tensões interfaciais (Figura 3.17). Esse equilíbrio está patente na equação 6 conhecida como equação de Young.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Equação 6}$$

onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} representam as tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respetivamente, e θ é o ângulo de contacto [41].

A norma ISO 27448 descreve um método para a determinação do poder autolimpante de materiais que contêm um fotocatalisador ou um filme fotocatalítico na sua superfície. Esta norma estabelece um padrão de avaliação baseado na medição do ângulo de contacto antes e após iluminação com radiação UV-A. Segundo a definição ISO, o efeito autolimpante resulta da combinação da decomposição de substâncias orgânicas e da hidroflicidade resultante da ação fotocatalítica do material. De modo a promover esse efeito, é depositado um composto orgânico (ácido oleico) na superfície fotocatalítica. O composto orgânico deve ser degradado antes de a superfície se tornar hidrofílica.

A metodologia usada permite estabelecer a relação entre o comportamento hidrofílico e a contaminação ocorrida durante o tempo de exposição, possibilitando a observação mútua da decomposição da substância orgânica e das alterações da interação água-superfície.

Os materiais necessários para realizar os ensaios de acordo com a norma são:

- (i) Um irradiador UV-A desenhado de forma a permitir uma irradiação uniforme sobre a superfície das amostras. O ajuste da intensidade da radiação deve poder ser feito mudando a posição relativa do irradiador e da amostra. A fonte de irradiação tem de ser uma lâmpada fluorescente UV-A (315-400 nm) do tipo Black Light Blue (BLB) com um comprimento de onda mínimo de 315 nm e um vidro azul para absorver a luz visível. A intensidade da irradiação usada é, tipicamente de 2 mW.cm^{-2} .
- (ii) Um radiómetro de luz UV-A para medir a intensidade da radiação na zona da amostra. O equipamento deve ser calibrado conforme a luz a utilizar e ter uma boa sensibilidade na zona de medida.

Procedimento da medição do ângulo de contacto:

- Para cada medida são necessários 5 provetes quadrados de 70x70 mm do produto a testar.
- É necessário limpar convenientemente a superfície da amostra de modo a remover as substâncias orgânicas. Para tal a amostra é lavada e irradiada, durante 24 h, com uma intensidade de $2,0 \text{ mW/cm}^2$, Finalmente aplica-se o ácido oleico manualmente ($2 \pm 0,2 \text{ mg.cm}^{-2}$) ou por imersão.
- Após a preparação da amostra é iniciada a medição do ângulo de contacto. Para tal ajusta-se a intensidade UV no irradiador: $2,0 \pm 0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$, nos provetes em que o ácido oleico foi aplicado manualmente, e $1,0 \pm 0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ no caso da aplicação por imersão. Mede-se o ângulo de contacto antes da irradiação depositando 5 gotas de água (tipicamente 5 μl) em cada um dos 5 provetes. A medição dever ser feita entre 3 a 5 s após o gotejamento e assume-se este tempo como o tempo zero.
- O ângulo de contacto é medido após 96 horas de irradiação UV. Iniciada a irradiação UV, mede-se o ângulo de contacto em 5 pontos de cada provete com

intervalos de tempo apropriados. A média aritmética das 5 medições sobre cada provete é definida como o “ângulo de contacto após n horas de irradiação UV”.

- A medição acaba quando o coeficiente de variação do “ângulo de contacto após n horas de irradiação UV” de 3 medições consecutivas de cada provete é inferior a 10%. A medição também acaba se o ângulo de contacto for inferior a 5°. A duração do ensaio situa-se, tipicamente, entre 70 a 80 horas.

Cálculos e determinação do ângulo de contacto final

Para cada um dos 5 provetes é determinado o ângulo de contacto final através da seguinte equação:

$$\bar{x} = \frac{(\theta_{n1} + \theta_{n2} + \theta_{n3})}{3} \quad \frac{s}{\bar{x}} \leq 10\% \quad \theta_f = \bar{x} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

θ_{n1} = ângulo de contacto após n_1 horas.

θ_{n2} = ângulo de contacto após n_2 horas.

θ_{n3} = ângulo de contacto após n_3 horas.

\bar{x} = média de 3 medições consecutivas.

s = desvio-padrão.

θ_f = ângulo de contacto final.

Este ensaio foi realizado no CTCV (Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro) em peças de alumínio revestidas com as camadas de tinta/óxido de titânio depositadas pelos métodos descritos em 3.2.2. Também foi medido o ângulo de contacto de uma peça revestida apenas com a tinta polimérica.

Capítulo IV

Apresentação e Discussão dos Resultados

4. Apresentação e discussão de resultados

4.1. Caracterização dos pós e das camadas

- Óxido de titânio

As fases cristalinas detetadas nos pós de óxido de titânio encontram-se patentes na Figura 4.1. A titânia Qcr é constituída apenas por rútilo ao contrário das titânias Qc e K que são constituídas por anatase. A titânia Qc apresenta, no entanto, vestígios de rútilo.

Segundo a bibliografia [16] a anatase é a forma cristalina do óxido de titânio que apresenta maior atividade fotocatalítica.

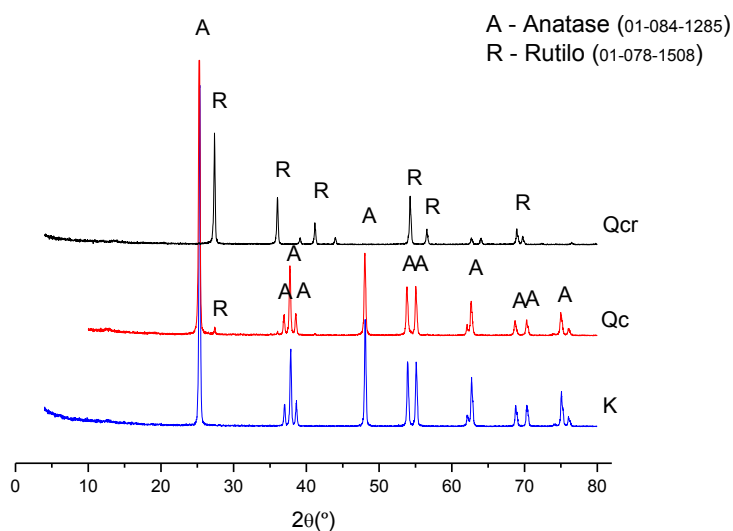


Figura 4.1: Difractogramas dos óxidos de titânio K, Qc e Qcr.

A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varrimento (MEV). Da Figura 4.2 à 4.4 apresentam-se imagens obtidas por MEV dos pós Qcr, Qc e K, respetivamente. Os três pós apresentam partículas com forma esférica mas com tamanhos diferentes. O óxido de titânio com maior tamanho médio de partícula é o Qc, com $\sim 2,5 \mu\text{m}$. O Qcr e K exibem tamanhos de 500 nm e 200 nm, respetivamente.

A área superficial específica tem uma relação inversa com o tamanho de partícula, posto isto deduz-se que o pó com maior área superficial específica é o Kronos.

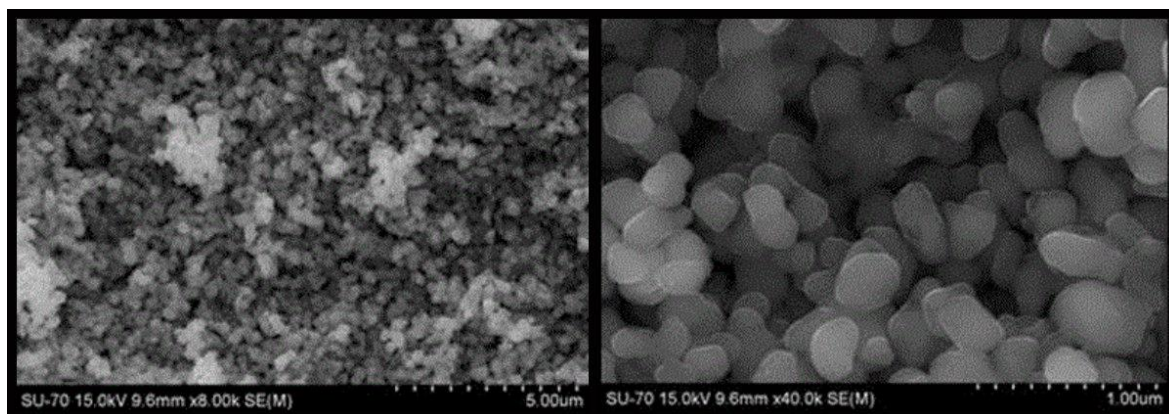


Figura 4.2: Micrografias obtidas por MEV do TiO_2 Qcr.

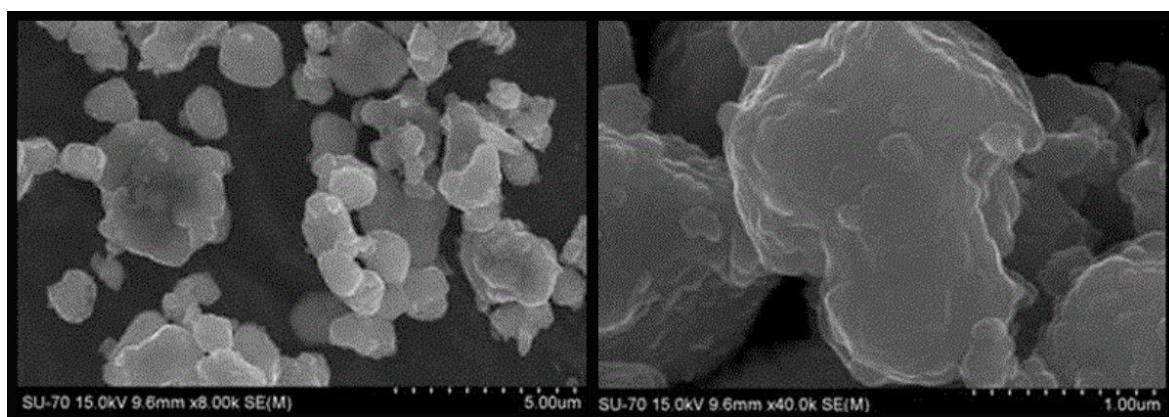


Figura 4.3: Micrografias obtidas por MEV do TiO_2 Qc.

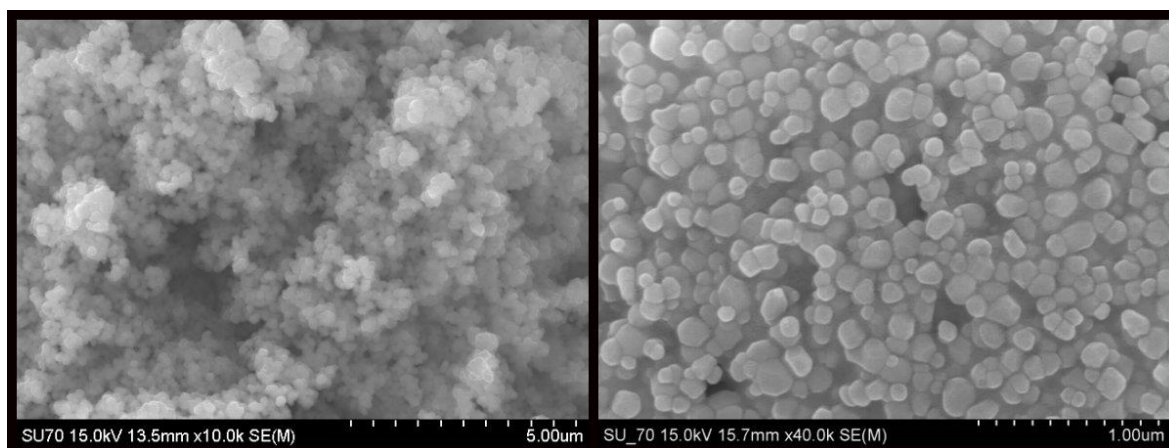


Figura 4.4: Micrografias obtidas MEV do TiO_2 K .

- **Tintas**

Nas Figura 4.5 e Figura 4.6 estão patentes os difratogramas das duas tintas poliméricas utilizadas: tinta branca e vermelha. Em ambas é observada a presença de barite (BaSO_4) que é um pigmento branco tal como o rútilo; este só foi identificado na tinta D1036 Gloss (Figura 4.5). O óxido de ferro é utilizado como pigmento quando se querem obter cores avermelhadas, sendo detetada na Figura 4.6.

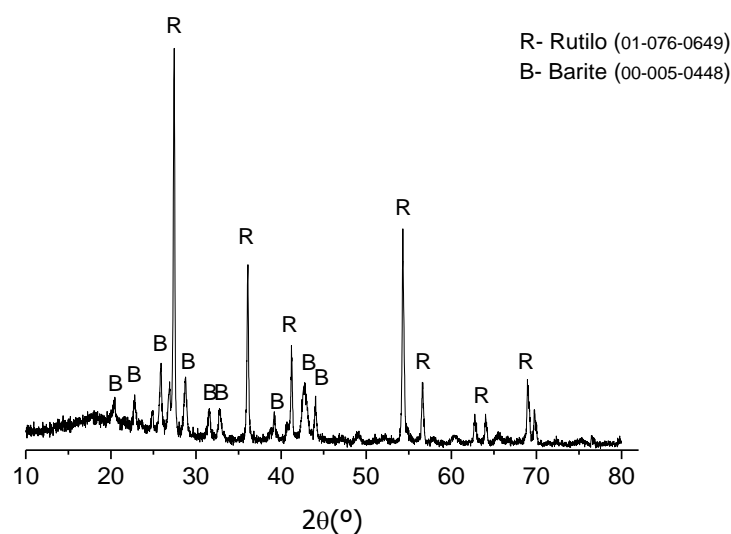


Figura 4.5: Difratograma da tinta D1036 Gloss.

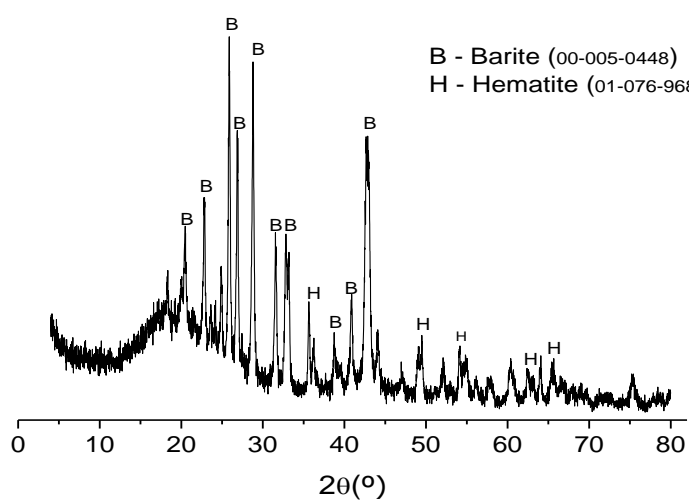


Figura 4.6: Difratograma da tinta D1036 Red.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (Figura 4.7 e Figura 4.8) permitiram observar que as partículas das tintas apresentam formas irregulares e uma considerável dispersão do tamanho (entre 10 e 40 μm).

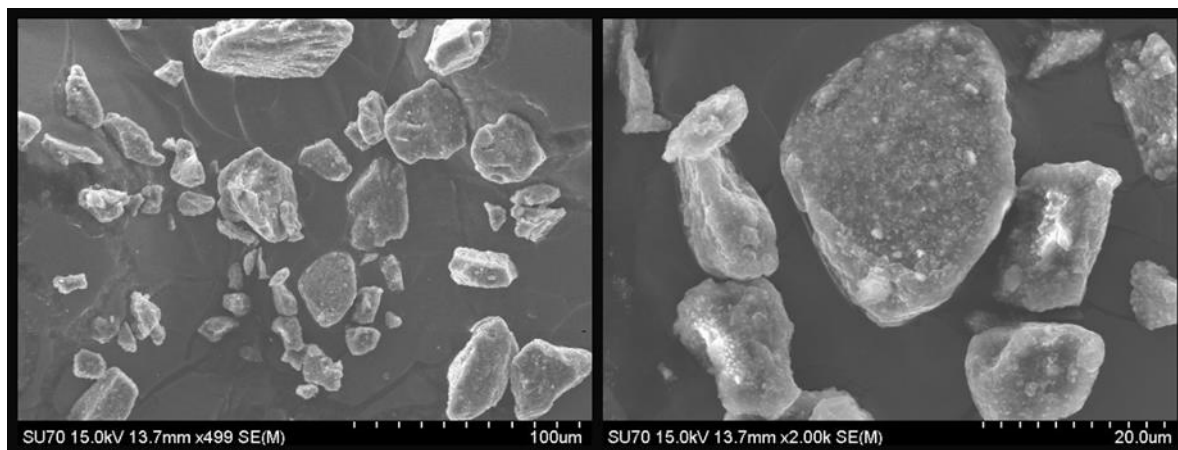


Figura 4.7: Micrografia obtida por MEV da tinta D1036 Gloss.

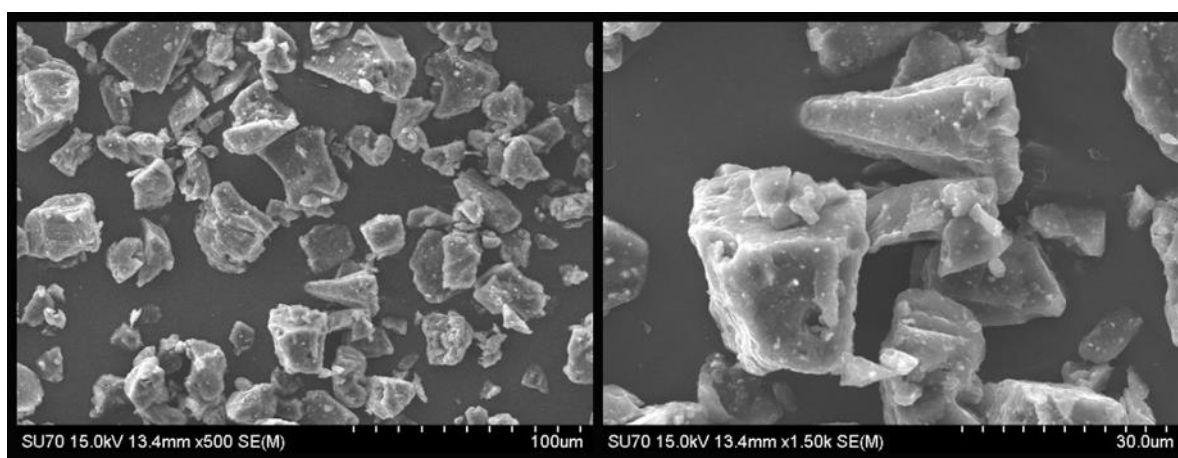


Figura 4.8 : Micrografia obtida por MEV da tinta D1036 Red

- **Camadas**

Nas figuras seguintes (Figura 4.9 à Figura 4.13) encontram-se os difratogramas das camadas depositadas sob as placas de alumínio. No difratograma da camada de tinta (Figura 4.9) observa-se que não houve alteração das fases cristalinas presentes na tinta após polimerização. Os restantes difratogramas são de camadas preparadas com tinta e

óxido de titânio, podendo-se constatar que não ocorreu alteração das fases cristalinas presentes, confirmando-se assim que a transformação de fase anatase-rútilo não ocorreu durante a polimerização.

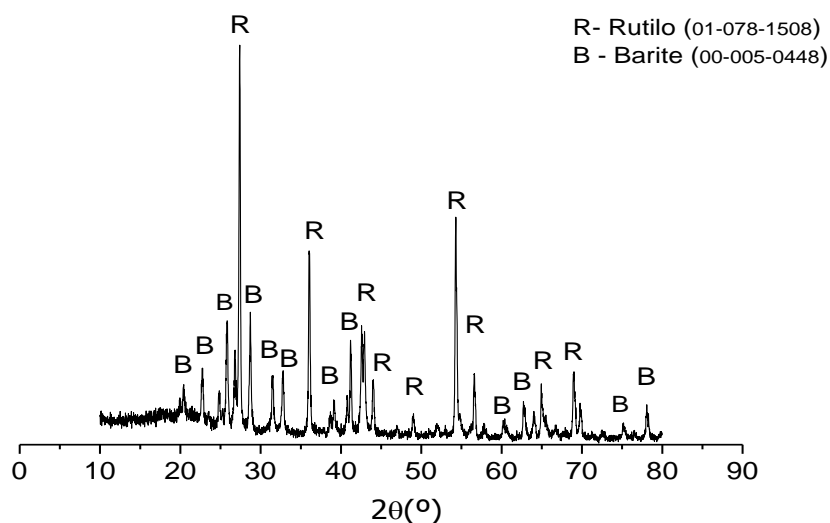


Figura 4.9: Difratoograma da camada de tinta G1036 Gloss após polimerização.

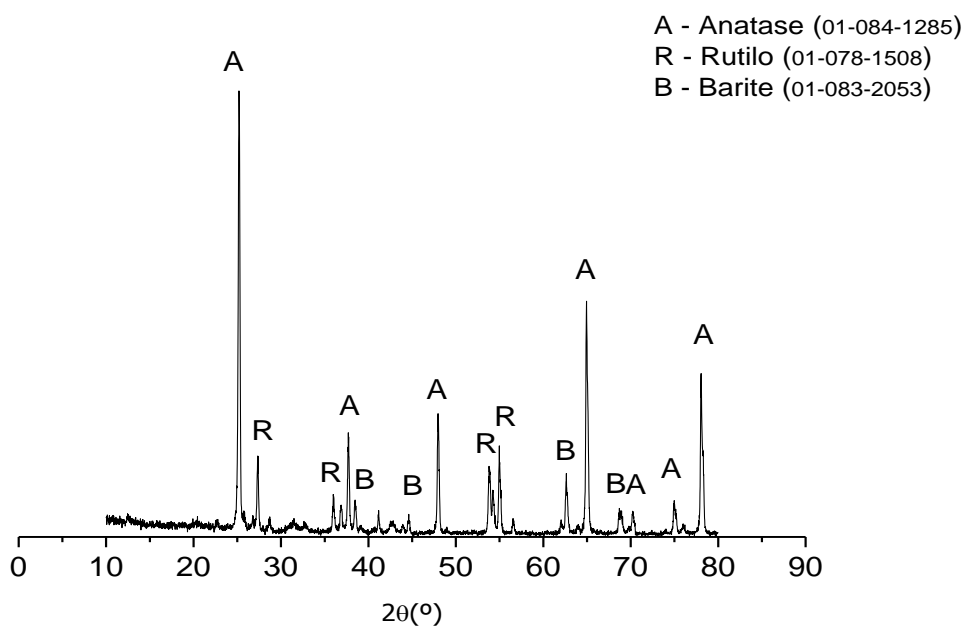


Figura 4.10: Difratoograma da camada obtida por pulverização.

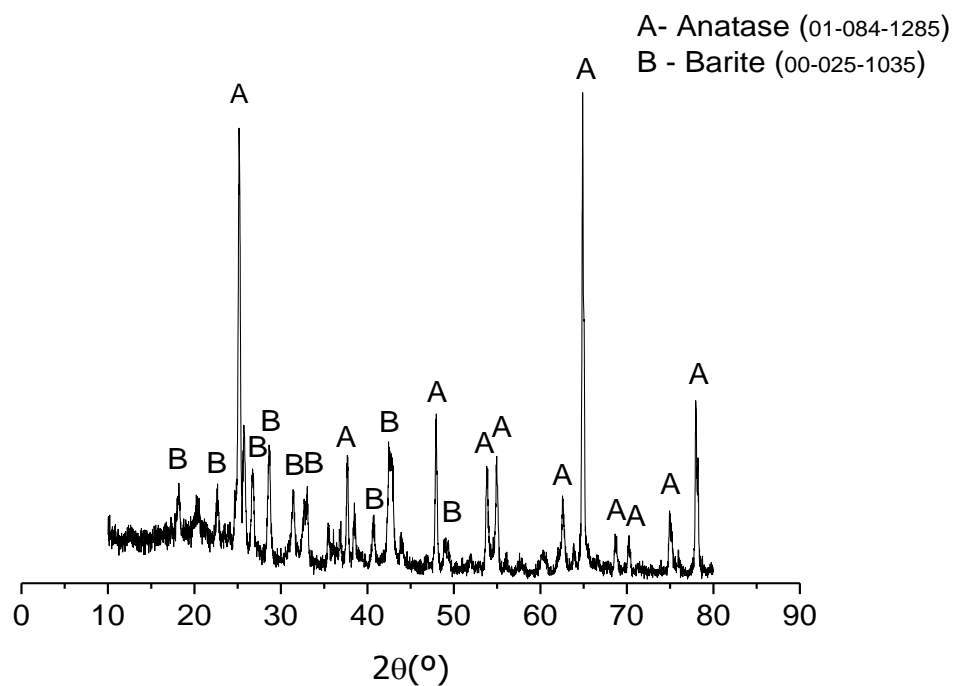


Figura 4.11: Difratoograma camada obtida por aplicação a seco.

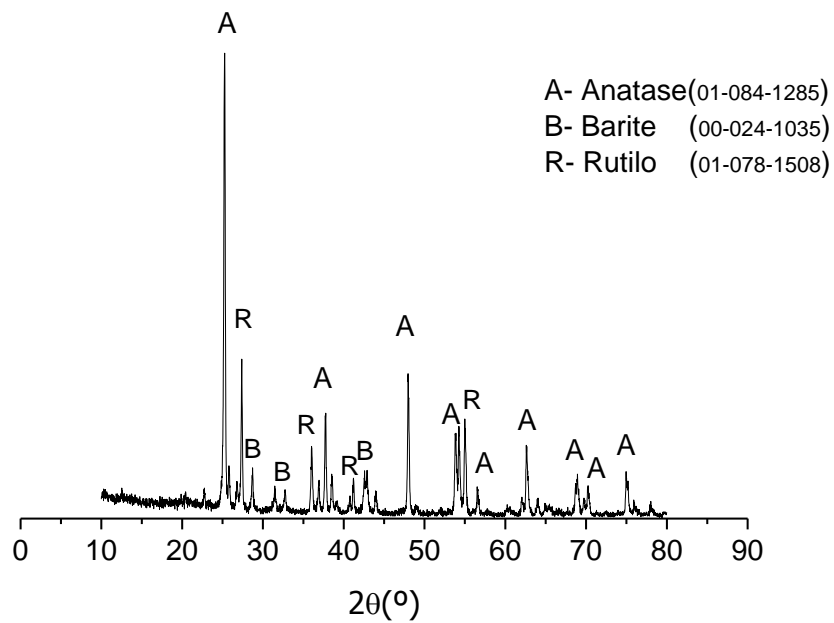


Figura 4.12: Difratoograma camada obtida por eletrodeposição.

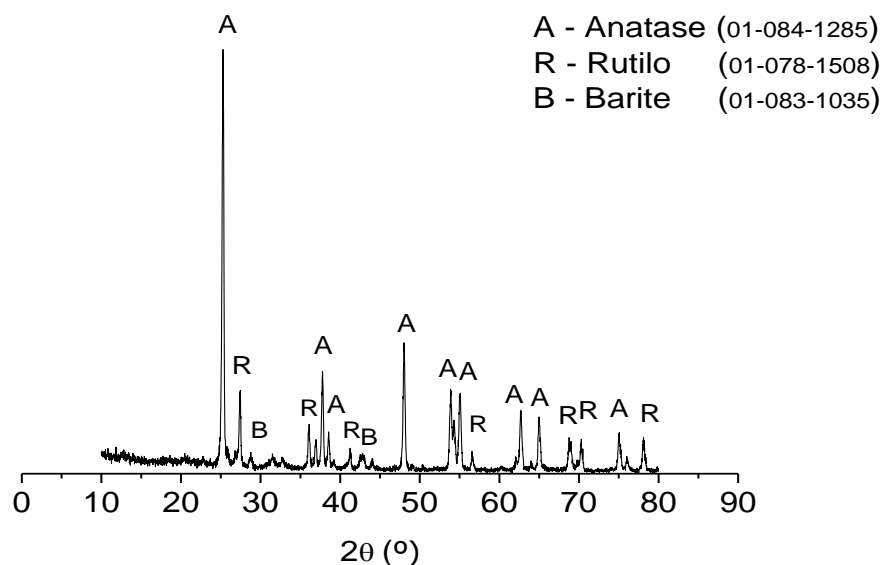


Figura 4.13: Difratoograma da camada obtida por serigrafia plana.

A distribuição das partículas de TiO_2 na superfície da camada fotocatalítica foi estudada recorrendo a imagens de MEV/EDS (Figura 4.14 à Figura 4.17) tendo-se observado que a distribuição do TiO_2 não é igual em todas as amostras.

Nas camadas fotocatalíticas obtidas por pulverização da mistura de óxido de titânio e tinta (Figura 4.14) pode-se observar que a distribuição do Ti é uniforme.

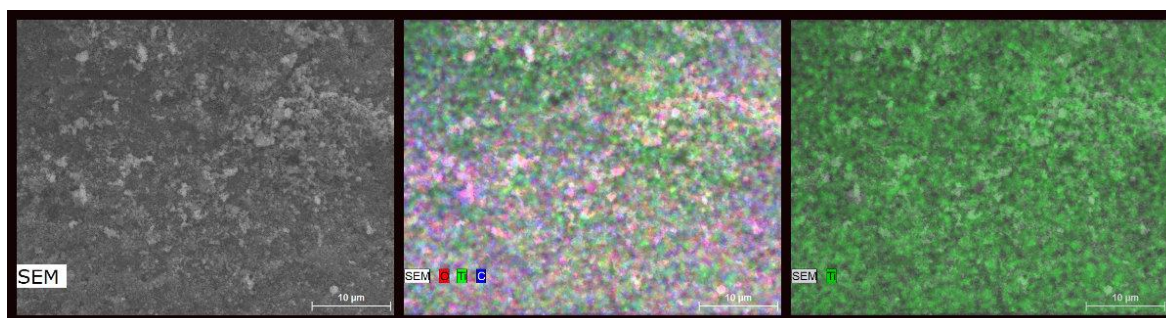


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por pulverização.

No método de aplicação a seco as partículas de óxido de titânio não se misturam previamente com a tinta, a qual funciona como adesivo entre a placa de alumínio e o óxido de titânio. Por esse motivo, e ainda a olho nu, é possível observar alguns aglomerados de Kronos na superfície da camada. A análise dos mesmos permite corroborar que são constituídos na íntegra por óxido de titânio (a verde).

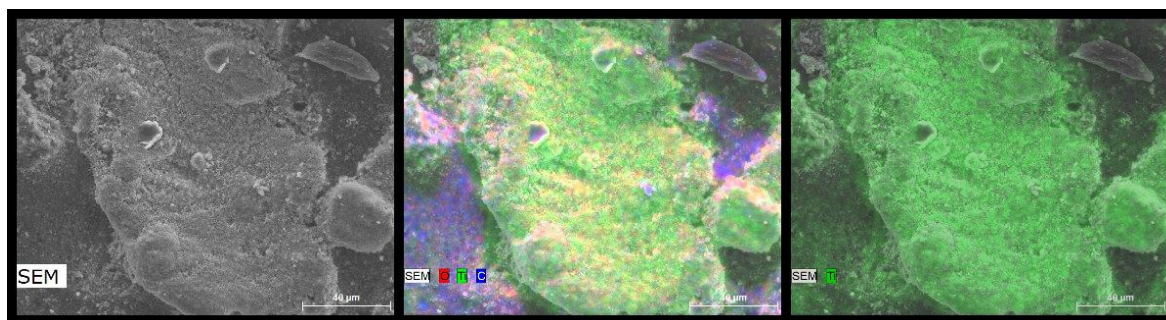


Figura 4.15: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por aplicação a seco.

Nas camadas fotocatalíticas obtidas por eletrodeposição (Figura 4.16) também se observa a presença de alguns aglomerados de óxido de titânio na superfície da camada.

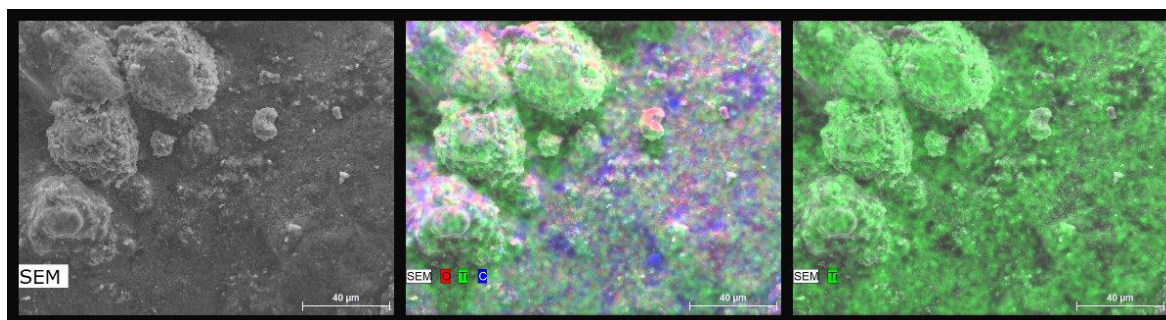


Figura 4.16: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por eletrodeposição.

Na Figura 4.17 está patente o aspeto das camadas depositadas por serigrafia plana sendo possível observar a presença de algumas cavidades as quais se pensa terem sido provocadas pelos fios da tela serigráfica.

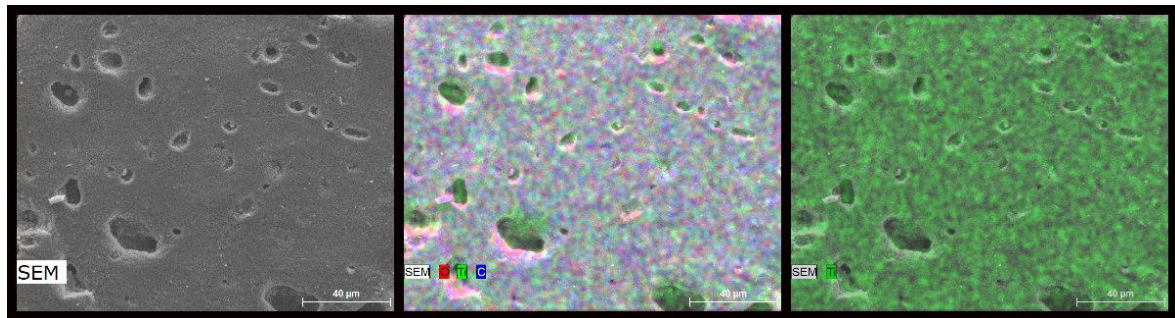


Figura 4.17: Micrografias obtidas por MEV com EDS da superfície das camadas depositadas por serigrafia plana.

A avaliação da rugosidade das camadas obtidas pelos diferentes métodos encontra-se na Tabela 4.1. Na camada composta apenas por tinta a rugosidade média é praticamente nula. Os métodos de pulverização e eletrodeposição apresentam rugosidades médias (R_a) próximas, entre os 4,6 e 4,9 μm . A aplicação a seco e a serigrafia são os métodos que dão origem a superfícies com maior rugosidade, 9,7 e 8,0 μm respetivamente. A rugosidade advém de um conjunto de irregularidades (saliências e reentrâncias na superfície), pelo que o seu aumento promove um acréscimo da área exposta da amostra.

Tabela 4.1: Ensaio de rugosidade superficial.

	R_z (μm)	R_a (μm)	$R_{m\acute{a}x}$ (μm)
Tinta	0,268	0,045	0,34
Pulverização	29,26	4,640	33,2
Eletrodeposição	35,16	4,852	45,5
Aplicação a seco	55,60	9,706	64,4
Serigrafia	46,56	8,039	59,1

4.2. Atividade fotocatalítica dos pós em suspensão

Os resultados obtidos nos ensaios de fotodegradação aquosa dos três pós comerciais (K, Qcr e Qc) de titânia encontram-se patentes na Figura 4.18. O pico de absorção característico do corante laranja II ocorre o $\lambda=486$ nm [12, 17, 42].

A extensão de degradação (ξ) do corante laranja II é dada por:

$$\xi (\%) = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

onde C_0 é a concentração inicial e C_f é a concentração após exposição à irradiação UV-A ou visível durante um determinado período de tempo [43].

Contudo nos estudos de fotodegradação o parâmetro medido não foi a concentração mas sim a absorvância (A) das soluções de laranja II para $\lambda=486$ nm. Assumindo que a concentração e a absorvância são diretamente proporcionais considera-se válida a equação seguinte

$$\xi (\%) = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

A Figura 4.18 mostra a evolução temporal da descloração do corante laranja II pela ação dos pós de óxido de titânio em suspensão (K, Qc e Qcr), quando sujeitos à radiação da lâmpada Philips ML-160W. A descloração máxima alcançada (ao fim de 255 minutos com o óxido de titânio Qcr em suspensão foi de apenas 11,8% (Figura 4.18). As suspensões com os pós K e Qc exibem um comportamento semelhante até aos 120 minutos de ensaio; para tempos mais longos o comportamento é diferente sendo a degradação máxima alcançada de 42% com Qc e 73,7% com K.

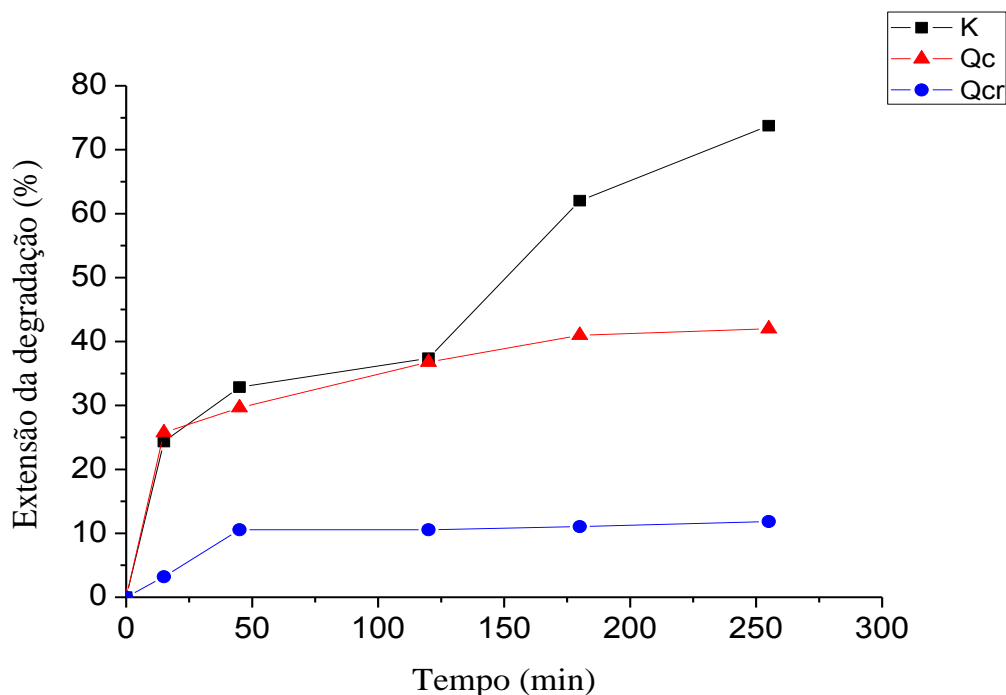


Figura 4.18: Variação da extensão da degradação do corante laranja II em função do tempo.

Os resultados apresentados no parágrafo anterior e ilustrados na Figura 4.18 estão em concordância com a caracterização mineralógica e morfológica efetuada aos pós. O maior tamanho de partícula e a ausência de anatase, no caso do TiO_2 Qcr justificam a sua diminuta atividade fotocatalítica. As fases cristalinas presentes no TiO_2 K e Qcr são semelhantes (Figura 4.1), no entanto, a existência de partículas de menores dimensões pressupõe um aumento da área superficial específica o que pode justificar os melhores resultados obtidos para o pó Kronos.

A expressão de Langmuir-Hinshelwood é a mais usada para descrever a cinética de sistemas fotocatalíticos heterogêneos, sendo dada por [44]:

$$r = -\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad \text{Equação 10}$$

onde r ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a taxa de reação que depende do tempo, k_r é a constante de cinética relacionada com as condições de irradiação (intensidade da luz), K é a constante de equilíbrio de adsorção (L.mol^{-1}) e C está relacionado com a concentração do corante.

O termo r na equação 10 pode ser representado em função da concentração inicial do corante, C_0 , traduzido pela equação 11 [44]:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0}$$

Equação 11

O termo K determina a ordem da reação, para $K \gg 1$ a reação será de ordem zero e para $K \ll 1$ será pseudo-primeira ordem. Neste estudo as concentrações iniciais de corante utilizadas são muito baixas ($K \ll 1$) assumindo-se que se está perante um mecanismo de primeira ordem.

O cálculo das constantes k_r e K pode ser efetuado através da integração da equação 11 ficando a equação reduzida a:

$$r = k_r K C$$

Equação 12

Integrando a equação 11 nos intervalos $C = C_0$ em $t = 0$ e $C = C$ em $t = t$, vem:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t$$

Equação 13

onde $k_1 = k_r K$.

Como anteriormente indicado, assume-se que a concentração e a absorvância são diretamente proporcionais considerando-se válida a equação seguinte:

$$-\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = k_1 t$$

Equação 13

De modo a efetuar uma análise semi-quantitativa do processo fotodegradativo estimou-se o valor da velocidade aparente de reação (k_1). O cálculo de k_1 no caso do TiO_2 Kronos, origina o resultado patente na Figura 4.19. O valor obtido para o coeficiente de correlação confirma a ordem da reação.

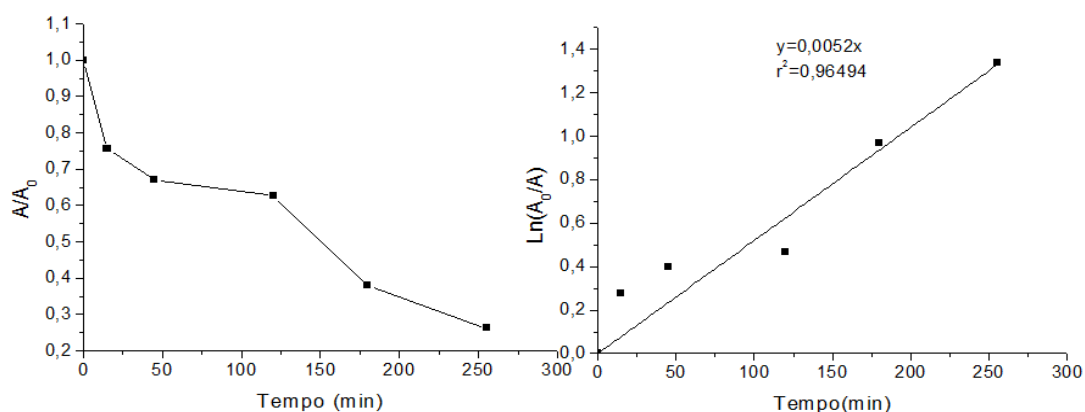


Figura 4.19: Atenuação do pico de absorvância da solução de laranja II, por fotodegradação com o pó de TiO_2 K em suspensão e respetiva linearização.

A velocidade aparente da reação de degradação da solução de laranja II na presença do óxido de titânio K é de $5,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e o coeficiente de correlação é 0,9649 o que comprova a cinética de reação da degradação. Após a análise da capacidade fotocatalítica dos pós testados selecionou-se o TiO_2 Kronos para prosseguir com os estudos.

Nos estudos seguintes utilizou-se maioritariamente a radiação UV-A. Para estas condições de ensaio os testes de controlo executados mostraram que na ausência de óxido de titânio e na presença de radiação apenas ocorre 3% de degradação da solução corada de laranja II, enquanto que na presença do óxido de titânio mas sem radiação não ocorre degradação. No ensaio com o óxido de titânio e radiação atingiu-se cerca de 88% de descloração após 165 minutos (Figura 4.20) com uma velocidade aparente de $12,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. O cálculo da velocidade aparente de reação foi efetuado através da linearização da atenuação do pico de absorvância (Figura 4.21).

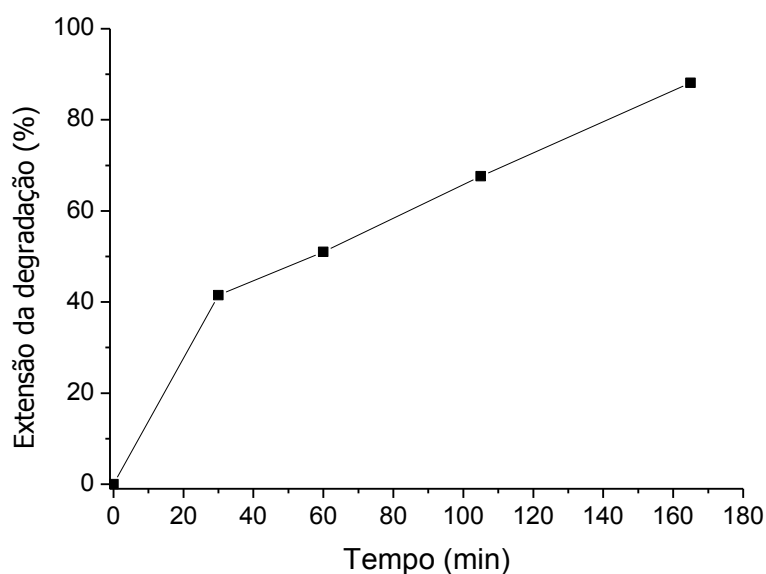


Figura 4.20: Variação da extensão da degradação do corante laranja II pela ação do pó K, em função do tempo.

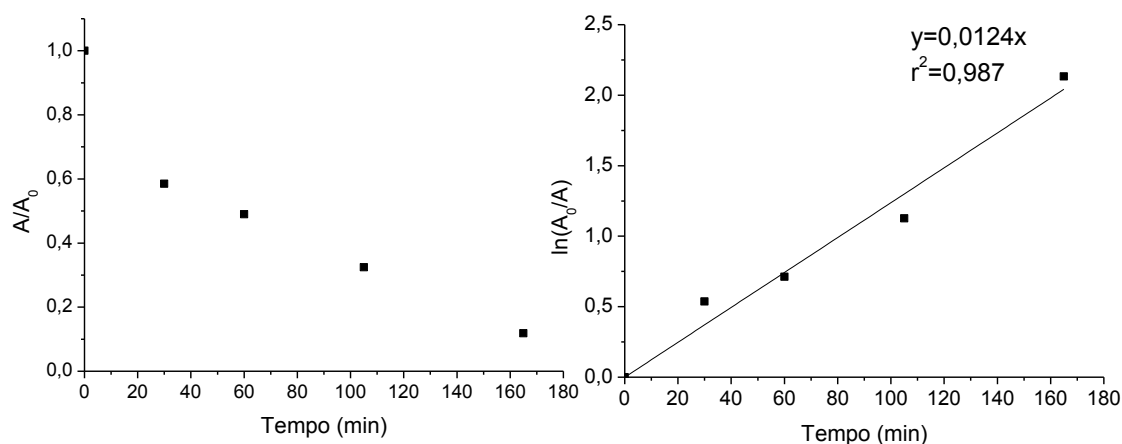


Figura 4.21: Atenuação do pico de absorvância da solução de laranja II, pela ação dos pós de óxido de titânio K em suspensão e respetiva linearização.

A Tabela 4.2 compara a descloração avaliada nos dois reatores utilizados, sendo superior quando se utiliza o reator 2 que funciona com radiação UV-A (88% de descloração); no reator 1 a taxa de degradação diminui cerca de 60% passando para $5,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Estes resultados estão de acordo com as características da radiação utilizada em cada um dos reatores. No reator 1 chega à amostra cerca de 3 a 5 W.m^{-2} de UV-A e no reator 2 cerca de 7 a 10 W.m^{-2} deste tipo de radiação. O hiato de energia da anatase (fase presente no pó K) é de 3,2 eV a que corresponde um comprimento de onda de 388 nm (radiação UV), logo quando se utiliza maioritariamente esta radiação a degradação é favorecida [9].

Tabela 4.2: Degradação do corante laranja II nos diferentes reatores.

<i>Reator</i>	<i>Radiação maioritária</i>	<i>Degradação (%)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>k₁ (x10⁻³ min⁻¹)</i>
1	Visível	62,02	180	5,2
2	UV-A	88,14	165	12,4

4.3. Ensaios de fotodegradação aquosa das camadas

4.3.1. Influência dos métodos de deposição

O óxido de titânio selecionado (Kronos) foi fixado sobre as placas de alumínio recorrendo aos seguintes métodos de deposição: pulverização, eletrodeposição, aplicação a seco e serigrafia plana. Na Figura 4.22 está patente a descloração da solução de corante laranja II (10 mg.L^{-1}) alcançada na presença das camadas de tinta/óxido de titânio sob irradiação UV-A. Nesta figura também se apresentam os resultados obtidos para a placa de controlo (alumínio apenas com uma camada de tinta polimérica), para qual a degradação não se revelou significativa. Os cerca de 5% de degradação observados devem-se à fotodegradação do corante laranja II por ação da fonte de radiação UV-A.

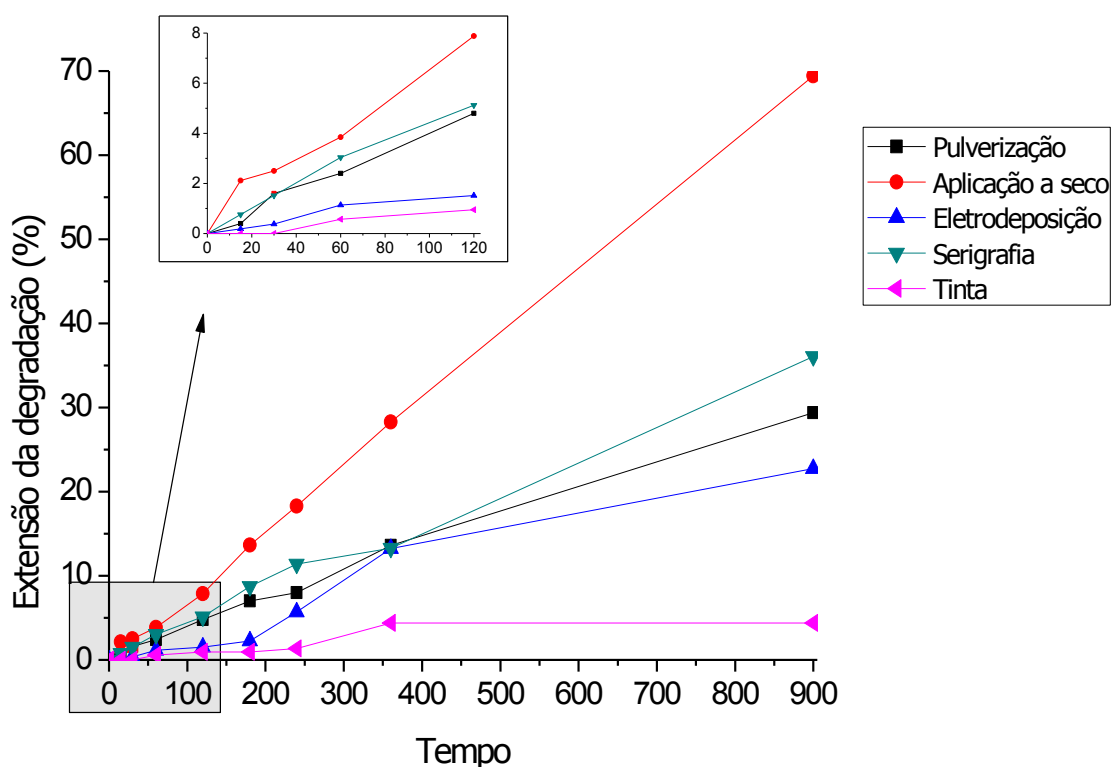


Figura 4.22: Degradação temporal do corante laranja II por camadas de TiO_2 depositado nas placas de alumínio por diferentes métodos.

As Figuras 4.3.2 à 4.3.5 mostram a atenuação dos picos de absorvância da solução de laranja II, por fotodegradação de camadas de TiO_2 depositadas pelos diversos métodos e a

respetiva linearização. Através do declive da reta é possível determinar a taxa de velocidade aparente de reação (k_1), se esta for de pseudo-primeira ordem.

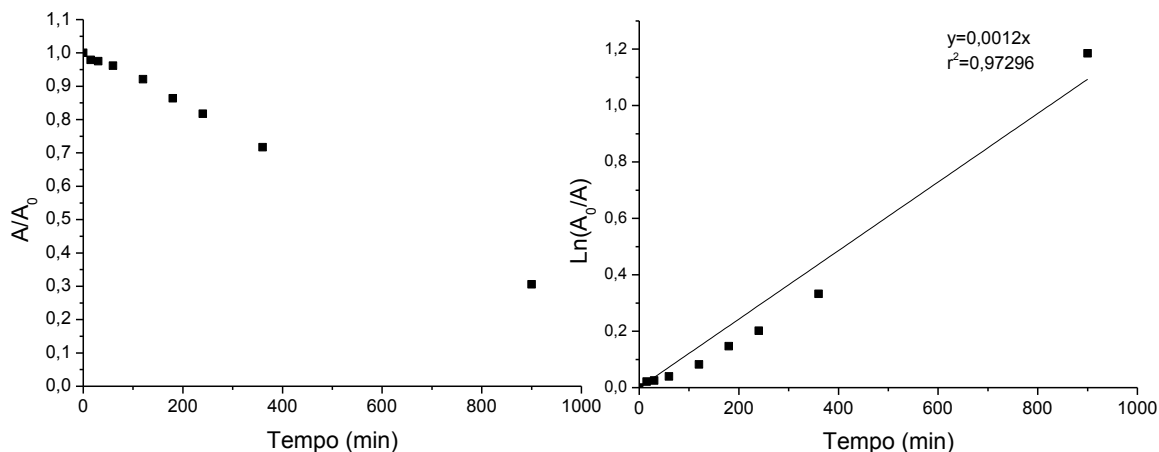


Figura 4.23: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por aplicação a seco e respetiva linearização.

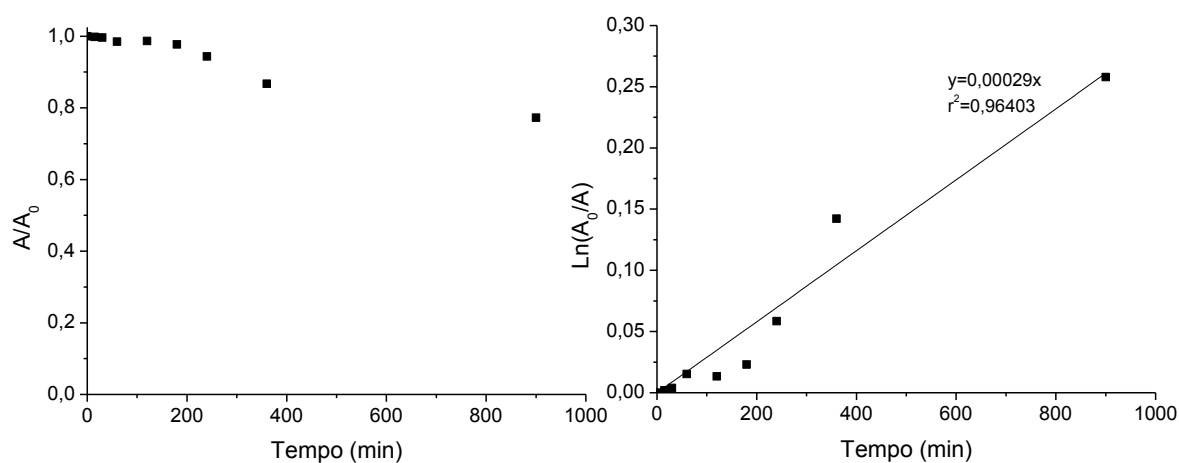


Figura 4.24: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por eletrodeposição e respetiva linearização.

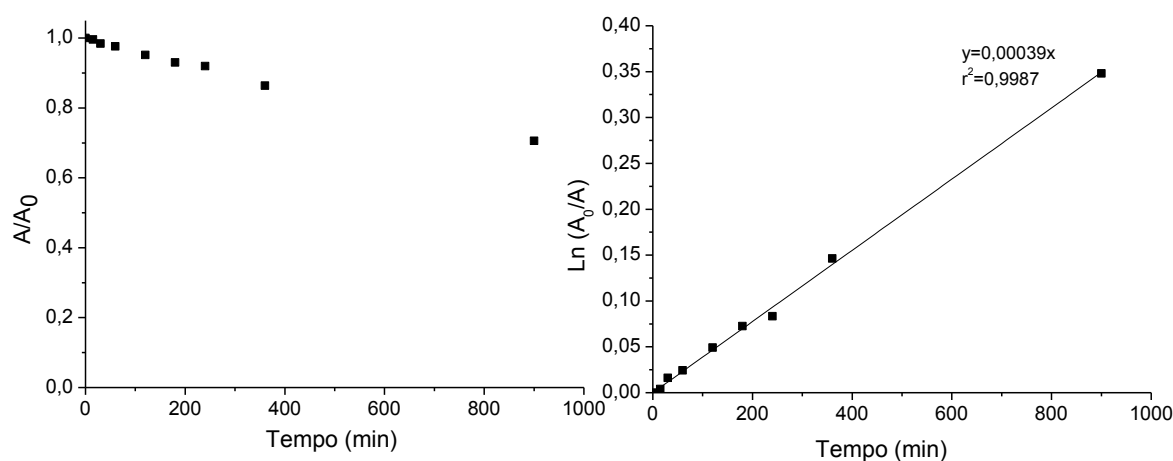


Figura 4.25: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por pulverização e respetiva linearização.

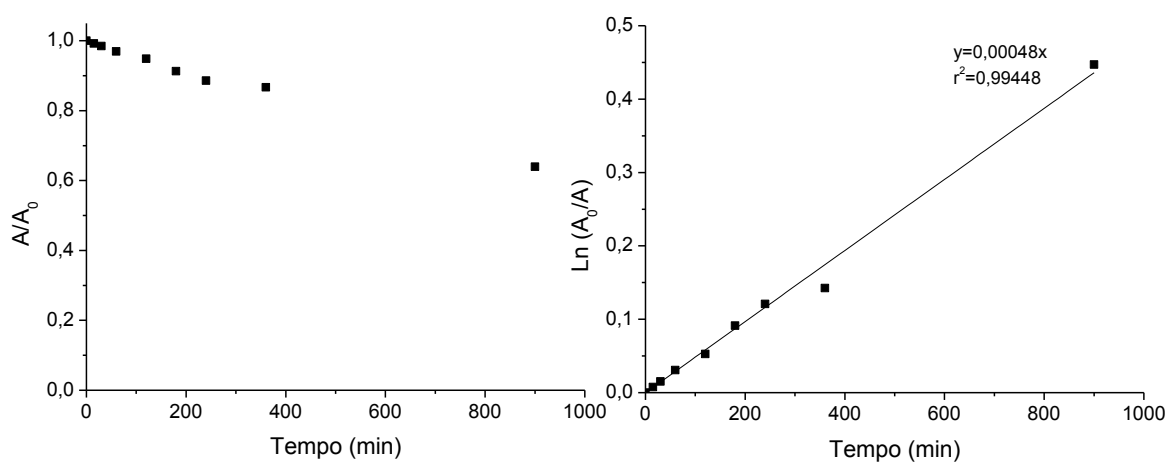


Figura 4.26: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por serigrafia e respetiva linearização.

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores da percentagem de descloração conseguida pela ação das camadas de óxido de titânio K, ativadas por radiação UV-A, durante 900 minutos. Na tabela estão ainda patentes os valores de velocidade aparente de reação, o coeficiente de correlação (que confirma se a cinética da reação segue uma lei de pseudo-primeira ordem) e o tempo de meia vida ($t^{1/2}$). Este corresponde ao tempo necessário para atenuar 50% da cloração inicial e é calculado pela equação 15:

$$t^{1/2} = \ln 2 / k_1$$

Equação 14

Tabela 4.3: Degradação das soluções coradas, pela ação das camadas de óxido de titânio K.

<i>Método deposição</i>	<i>Degradação (%)</i>	<i>K₁ (min⁻¹ x 10⁻⁴)</i>	<i>r²</i>	<i>t^{1/2} (min)</i>
Pulverização	29,4	3,9	0,9945	1777
Eletrodeposição	22,7	2,9	0,9640	2390
Aplicação a seco	69,4	12	0,9730	578
Serigrafia plana	36,1	4,8	0,9967	1444

Aliar o processo de “*powder coating*”, fortemente utilizado na indústria de pintura, à obtenção de camadas com atividade fotocatalítica seria uma mais-valia. Barletta [45] estudou a eletrodeposição de resina epoxídica (tamanho médio de partícula: 20-25 µm) com óxido de titânio comercial superficialmente modificado (tamanho médio de partícula: 200-300 nm). A mistura entre óxido de titânio e resina epoxídica é de 5% em peso de TiO₂. Este estudo concluiu que quando os valores da tensão são mais baixos (50 KV) a espessura do revestimento é reduzida porque o campo elétrico é fraco. Pressões na linha de alimentação abaixo de 1 bar e na fluidização acima de 1 bar devem ser evitadas para melhorar a eficiência da transferência do pó para o substrato. Pressões elevadas na alimentação evitam os fenómenos de aglomeração das nano partículas de TiO₂. Neste estudo os melhores resultados foram obtidos para: 7 segundos de deposição a 70 KV, 1,5 bar e 1 bar, respetivamente para a pressão na alimentação e na fluidização [45].

A deposição das camadas fotocatalíticas por eletrodeposição (Figura 4.27) foi efetuada e constou de duas fases, uma primeira onde os dois pós foram misturados (1:1 em peso) e posteriormente depositados; a segunda onde se depositou em primeiro lugar a tinta e por cima uma camada de óxido de titânio. Na primeira fase houve partes da placa onde a adesão foi nula, muito do pó não conseguia atingir o substrato, caindo na cabine de deposição. Na segunda fase a deposição decorreu normalmente mas a fixação do óxido de titânio não se revelou eficiente e após a cura grande parte do material soltou-se, ficando apenas uma fina e dispersa camada.



Figura 4.27: Placa de alumínio com camada fotocatalítica obtida por eletrodeposição.

Com a tensão (50/60 KV) e a pressão da linha de alimentação (1,38 bar) normalmente utilizadas no processo de lacagem da unidade fabril, os resultados não são satisfatórios. O tamanho de partícula também pode afetar o processo de eletrodeposição, surgindo alguns fenômenos elétricos [45]:

- O substrato metálico polariza positivamente e o restante ar aprisionado na camada de pó tende a ionizar (*back-ionization*).
- Os íons positivos gerados pela ionização tendem a afastar o pó para fora da superfície alvo (Figura 4.28 b);
- O movimento de íons positivos e de pós eletricamente carregados na camada cria um efeito repulsivo entre todas as outras partículas de pó, o que pode causar um destacamento significativo de tintas em pó a partir da superfície alvo e assim alterar a espessura total de revestimento.

Na Figura 4.28 está esquematizada a estratificação das camadas depositadas, resultante da diferença de tamanho entre as partículas. Neste caso as partículas de TiO_2 ficam depositadas na parte exterior. O “vento” elétrico, criado por fenômenos de ionização, empurra para o exterior as partículas de óxido de titânio, aumentando o efeito de estratificação.

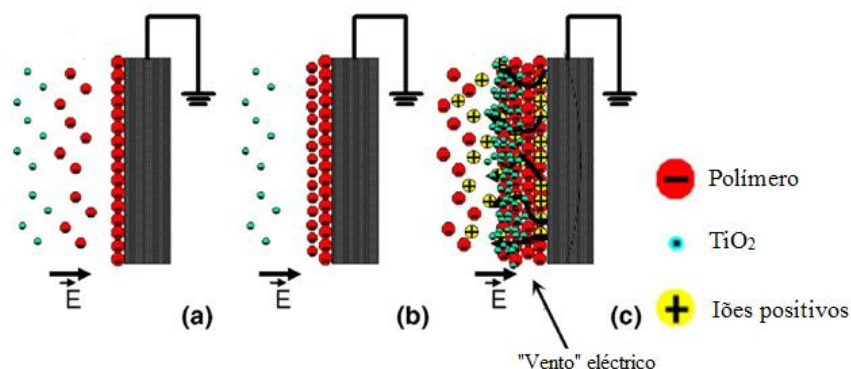


Figura 4.28: Estratificação das partículas de TiO_2 [45].

Apesar das camadas obtidas por deposição electrostática terem algumas imperfeições estas foram submetidas aos estudos de fotodegradação. A degradação da solução de laranja II conseguida na sua presença atingiu 22,7% (ao fim de 15 horas) com uma velocidade aparente de reação de $2,9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

A aplicação a seco (Figura 4.29) foi usada na tentativa de reproduzir a eletrodeposição, sem recurso à aplicação de alta tensão. As camadas depositadas por este método são as que apresentam valores de degradação mais elevados: 69,4% de degradação (ao fim de 15 horas) com uma velocidade aparente de reação de $12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Nas camadas obtidas por aplicação a seco as partículas de óxido de titânio promovem uma rugosidade média mais elevada e consequentemente uma maior área de contacto com a solução.



Figura 4.29: Placa de alumínio com camada fotocatalíticas por aplicação a seco.

A pulverização (Figura 4.30) é um método recorrente no fabrico de camadas/filmes de TiO_2 para degradação fotocatalítica. A deposição por pulverização tem sido utilizada em

estudos de fotocatalise usando substratos cerâmicos [12] e metálicos [21]. Em 2010, Nguyen-Phan [37] depositou, por pulverização, TiO_2 disperso em água ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) num substrato de quartzo pré-aquecido. O ensaio de fotocatalise consistiu na degradação de azul metileno (MB: methylene blue) com uma concentração inicial de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ utilizando quatro lâmpadas de luz negra com uma potência de 20 W cada. Para um volume de 10 ml de MB a descoloração máxima conseguida neste estudo foi de 93,22% com uma velocidade aparente de reação de $15,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.



Figura 4.30: Placa de alumínio com camada pulverização.

Seabra *et al* [21] estudaram a degradação de corante laranja II (20 mg.L^{-1}) usando camadas de TiO_2 como catalisador. As camadas possuíam 100 g.m^{-2} de TiO_2 /tinta e a área em contacto direto com a solução era cerca de $0,0392 \text{ m}^2$, atingido uma descoloração de 94,8% ao fim de 22,5 horas com uma taxa de degradação de $2,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A velocidade aparente de reação obtida no presente estudo é menor do que a reportada na bibliografia, no entanto a área exposta é inferior assim como a quantidade de óxido de titânio utilizado

As camadas agora depositadas por pulverização promoveram uma degradação de 29,4% (ao fim de 15 horas) com uma velocidade aparente de reação de $3,9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. A mistura TiO_2 /tinta polimérica tem uma miscibilidade muito baixa em água o que dificulta a utilização deste método de deposição. Sugere-se testar futuramente outro meio de dispersão, de natureza orgânica.

A serigrafia plana foi também utilizada em estudos anteriores para obter camadas fotocatalíticas sobre diversos substratos. Por exemplo, Marto [46] serigrafou camadas de

ZnO em peças cerâmicas de revestimento (20x10 cm). Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados com uma lâmpada Philips ML-160W, dois litros de uma solução de Laranja II com uma concentração de 20 mg.L⁻¹ e pH=10 (ajustado através da adição de NaOH). Em cada ensaio foram testadas 5 placas (área exposta de 0,1 m²) com 50 g.m⁻² de ZnO tendo sido obtida 49% de descoloração com uma velocidade aparente de reação de 1,1x10⁻³ m⁻¹. O mesmo autor serigrafou placas semelhantes com óxido de titânio [23], os ensaios de fotocatalise decorreram nas mesmas condições, a degradação máxima observada foi de 95% com uma velocidade aparente de reação de 4,1x10⁻³ m⁻¹.

As camadas obtidas neste trabalho por serigrafia plana (Figura 4.31) promoveram cerca de 36,1% de degradação da solução corada (ao fim de 15 horas) com uma velocidade aparente de reação de 4,8x10⁻⁴ min⁻¹. A miscibilidade da tinta polimérica e do óxido de titânio no veículo serigráfico é adequada e as camadas obtidas desta forma são bastante uniformes.



Figura 4.31: Placa de alumínio com camada serigrafada.

Tendo em conta os resultados obtidos para as camadas aplicadas pelos diferentes métodos de deposição o estudo prosseguiu com a análise de camadas obtidas apenas por dois: a aplicação a seco e a serigrafia plana. Esta seleção foi feita tendo em conta a percentagem de degradação alcançada e a reprodutibilidade do processo de deposição.

4.3.2. Influência da radiação

A influência do tipo de radiação na degradação da solução de laranja II está patente na Figura 4.32 e Figura 4.33. O comportamento sob a ação da radiação solar é semelhante ao observado para a radiação UV-A artificial. Com ambas as peças (aplicação a seco e

serigrafia) a percentagem de degradação ao sol é ligeiramente mais baixa até aos 120 minutos, aproximadamente. Nos minutos seguintes observa-se uma alteração da tendência, sendo a degradação observada superior para a radiação solar. Este comportamento deve-se à variação da intensidade de radiação (entre os 5 W.m^{-2} e os 16 W.m^{-2}) que chega à Terra ao longo do dia.

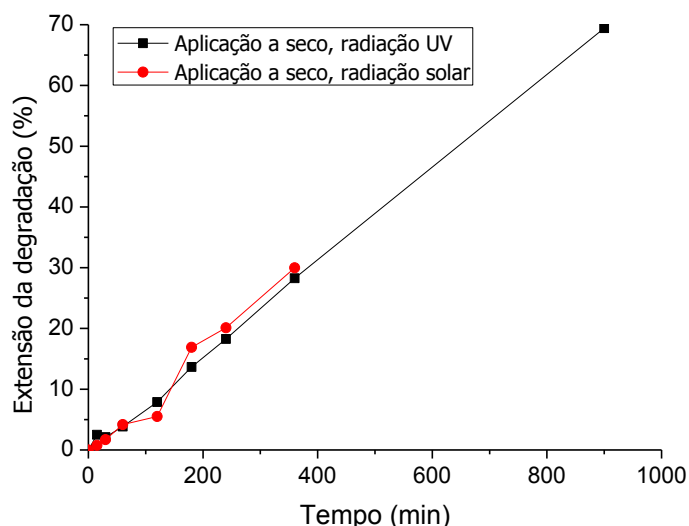


Figura 4.32: Degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K obtidas por aplicação a seco, em função do tempo, sob condições distintas de irradiação.

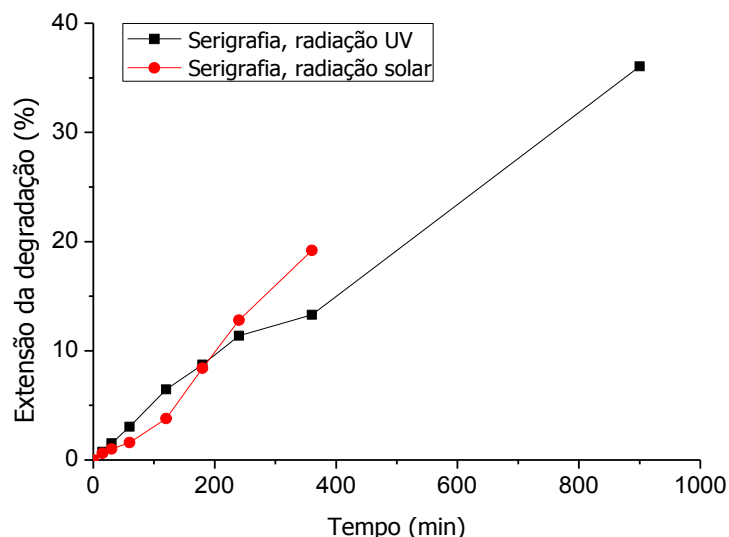


Figura 4.33: Evolução temporal da degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K, depositadas por serigrafia, sob condições distintas de irradiação.

Os ensaios executados com radiação solar duraram 6 horas. Assim, para uma melhor análise dos resultados obtidos estabeleceu-se esse valor como limite de comparação para a

degradação com radiação UV-A. Observando a Tabela 4.4 verifica-se que a degradação com radiação solar é ligeiramente superior para as camadas preparadas pelos dois métodos de deposição utilizados. No entanto a velocidade aparente de reação não segue o mesmo comportamento. As camadas obtidas por aplicação a seco e expostas ao sol exibiram uma taxa de degradação de $9,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; quando usada a radiação UV-A a taxa é superior ($12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Para intensidades de radiação elevadas a formação dos pares elétron-buraco é predominante e a recombinação não é significativa. Pelo contrário, para intensidades menores, a formação do par elétron/buraco compete com a recombinação, o que por sua vez diminui a formação de radicais livres, provocando uma diminuição da percentagem de degradação do corante [47].

Nas camadas obtidas por serigrafia o comportamento é inverso, sendo as placas submetidas à radiação solar as que apresentam uma velocidade de degradação superior ($5,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Ainda que não seja uma diferença significativa a disparidade poderá dever-se à intensidade de radiação no dia do ensaio.

Tabela 4.4: Degradação do corante laranja II pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas a seco por serigrafia, sob irradiação UV-A e solar.

<i>Método deposição</i>	<i>Tempo exposição (min)</i>	<i>Tipo de radiação</i>	<i>Degradação (%)</i>	<i>Velocidade de reação ($\times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$)</i>	<i>r²</i>	<i>t^{1/2} (min)</i>
Aplicação a seco	900	UV-A	69,4	12,0	0,9730	578
	360		28,3			
	360	Solar	30,0	9,5	0,9785	730
Serigrafia	900	UV-A	36,1	4,8	0,9967	1444
	360		13,3			
	360	Solar	19,2	5,5	0,9775	1260

Os gráficos de atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas depositadas por serigrafia e aplicação a seco, bem como as respectivas linearizações encontram-se no Anexo A.

4.3.3. Influência da concentração de corante laranja II

As Figura 4.34 e 4.35 mostram a influência da concentração inicial da solução do corante laranja II na evolução da degradação. Foram testadas camadas depositadas por dois métodos (aplicação a seco e serigrafia plana) e duas concentrações iniciais de corante (10 e 15 mg.L⁻¹). Os ensaios foram efetuados com radiação UV-A durante 900 minutos (15 horas).

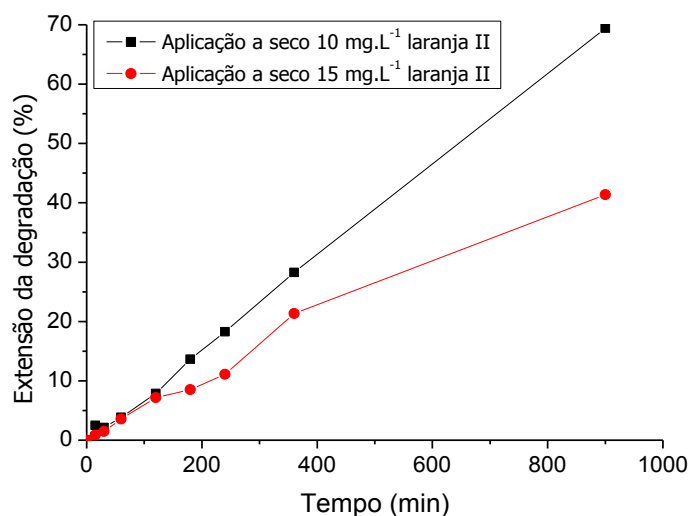


Figura 4.34: Evolução temporal da degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas a seco, com concentração inicial de corante diferente.

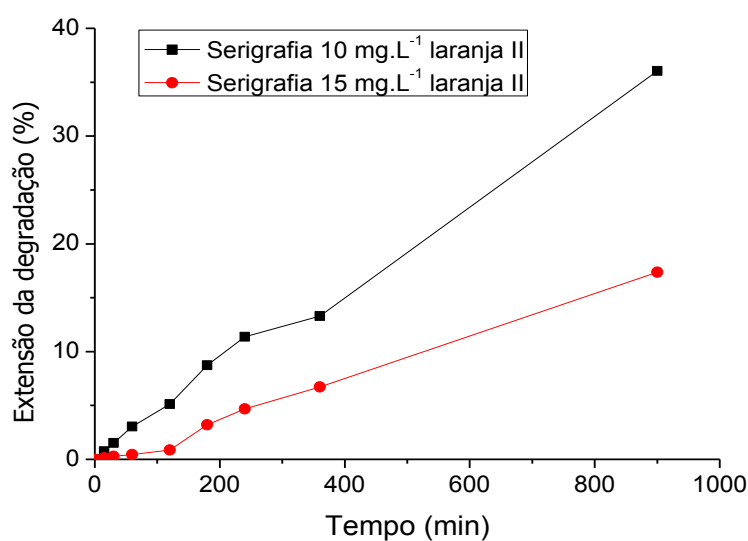


Figura 4.35: Degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas por serigrafia, em função do tempo, com concentração inicial de corante diferente.

A Tabela 4.5 mostra os resultados obtidos. Embora a degradação seja sempre maior para as camadas aplicadas a seco, o aumento de concentração de corante de 10 para 15 mg.L⁻¹ promove uma diminuição da degradação de 69,4% para 41,3%. Consequentemente a taxa de degradação diminui de 12x10⁻⁴ min⁻¹ para 6x10⁻⁴ min⁻¹ e o tempo de meia vida aumenta. Nas camadas obtidas por serigrafia observa-se a mesma tendência, atingindo-se apenas 17,4 % de degradação quando se aumenta a concentração de corante para 15 mg.L⁻¹, com taxa de degradação de 2,1x10⁻⁴ min⁻¹. Os gráficos de atenuação do pico de absorvância do corante laranja II e respetiva linearização encontram-se no anexo A.

Tabela 4.5: Degradação do corante laranja II, pela ação das camadas de óxido de titânio K obtidas por serigrafia e aplicação a seco, irradiadas com UV-A durante 900 minutos.

<i>Método deposição</i>	<i>Corante (mg.L⁻¹)</i>	<i>Degradação (%)</i>	<i>Velocidade de reação (x10⁻⁴min⁻¹)</i>	<i>r²</i>	<i>t^{1/2} (min)</i>
Aplicação a seco	10	69,4	12,0	0,9730	578
	15	41,3	6,0	0,9950	1155
Serigrafia	10	36,1	4,8	0,9967	1444
	15	17,4	2,1	0,9899	3300

Neppolian *et al* [47] sugerem que esta atenuação se deve ao acréscimo de dificuldade no movimento dos fótons através de uma solução contendo superior concentração de corante. Visto que o tempo de iluminação e a quantidade de catalisador são contantes, a formação de radicais OH• é também semelhante, pelo que estão em défice perante o número de moléculas de corante [47].

4.4. Ensaios de fotodegradação gasosa

O azoto é responsável pela poluição urbana, causador do ozono troposférico através de reações químicas com os hidrocarbonetos. Em conjunto com o dióxido e trióxido de enxofre, é um dos principais causadores da chuva ácida.

Quando o azoto é referido normalmente apenas se contemplam as espécies presentes em quantidades maiores (NO e NO₂); o azoto reativo (NO_x) é definido como a soma de dois óxidos de azoto (NO_x = NO + NO₂) e de todos os restantes compostos resultantes da oxidação atmosférica, como por exemplo o ácido nítrico (HNO₃) e o ácido nitroso (HNO₂). Os compostos minoritários resultantes da oxidação atmosférica podem ser reservatórios de NO₂ mas não têm o mesmo papel crítico do NO₂ e do NO como precursores de O₃ [48].

Nos ensaios de descontaminação gasosa testou-se a capacidade de degradação do NO_x na presença das placas de alumínio revestidas com camadas de TiO₂. Em cada ensaio foram utilizadas duas placas obtidas por cada um dos métodos de deposição: aplicação a seco e serigrafia plana. A área exposta das placas, ou seja em contacto com o NO_x, foi de 0,0196m² e as concentrações iniciais de NO_x testadas foram 0,5 ppm e 0,25 ppm.

No reator utilizado não é possível alterar as condições de temperatura e de humidade tendo os ensaios decorrido à temperatura de 23°C e com uma humidade relativa de 31%.

Além do método de deposição das camadas e da concentração inicial de NO_x variou-se também a intensidade da radiação a qual foi manipulada alterando a distância entre a lâmpada e a amostra. Foram ensaiadas duas condições de radiação: (P) quando a lâmpada está mais próxima da amostra (UV-A = 17,5 W.m⁻² e vis = 173 W.m⁻²) e (A) quando a lâmpada está mais afastada da amostra (UV-A = 1,95 W.m⁻² e vis = 13,2 W.m⁻²).

4.4.1. Influência do método de deposição

A evolução da degradação do NO_x, para uma concentração inicial de 0,5 ppm, sob a ação da radiação mais intensa (P) e na presença de placas com camadas obtidas pelos dois métodos de deposição encontra-se patente na Figura 4.36

Figura 4.36. O comportamento observado é semelhante, no entanto, as camadas aplicadas a seco promove níveis de degradação semelhantes (cerca de 80%) em menos tempo.

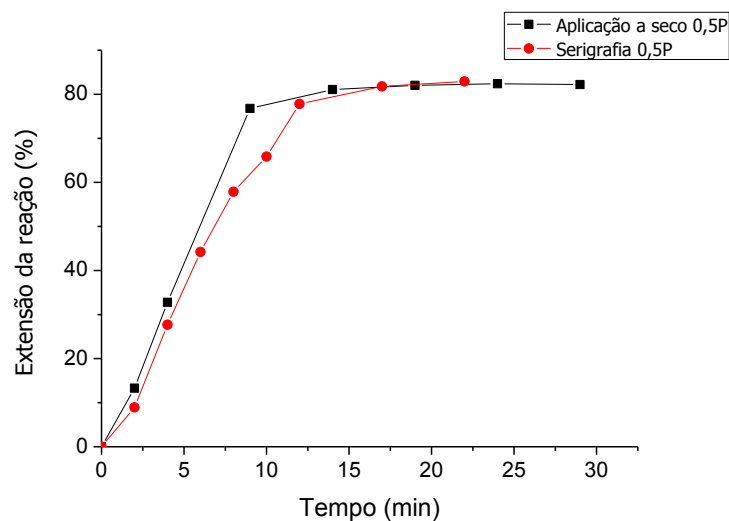


Figura 4.36: Degradação temporal de NO_x, pela ação das camadas de óxido de titânio K, depositadas por aplicação a seco e serigrafia e irradiadas de forma mais intensa.

Nas figuras seguintes apresentam-se as linearizações das curvas de degradação de NO_x de modo a obter as velocidades aparentes da reação. Dado que as curvas de degradação, nos ensaios que se utilizou a radiação mais intensa (P), são lineares apenas na primeira fase do ensaio (≈ 10 minutos) no cálculo da velocidade aparente desses ensaios considerou-se apenas essa parte da curva.

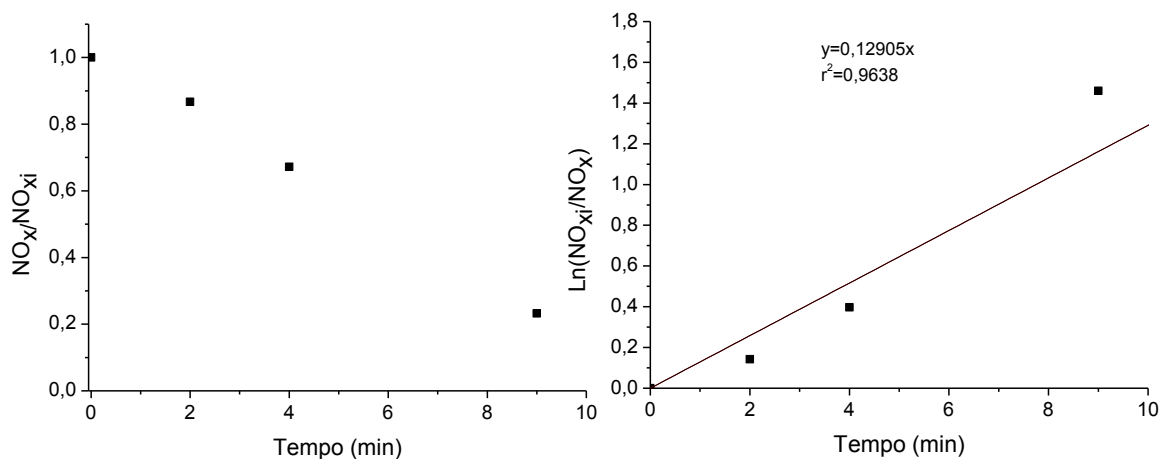


Figura 4.37: Diminuição do pico de degradação do NO_x e respetiva linearização do ensaio de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NO_x de 0,5 ppm, intensidade de $17,5 \text{ W m}^{-2}$ e usando placas com camadas depositadas a seco.

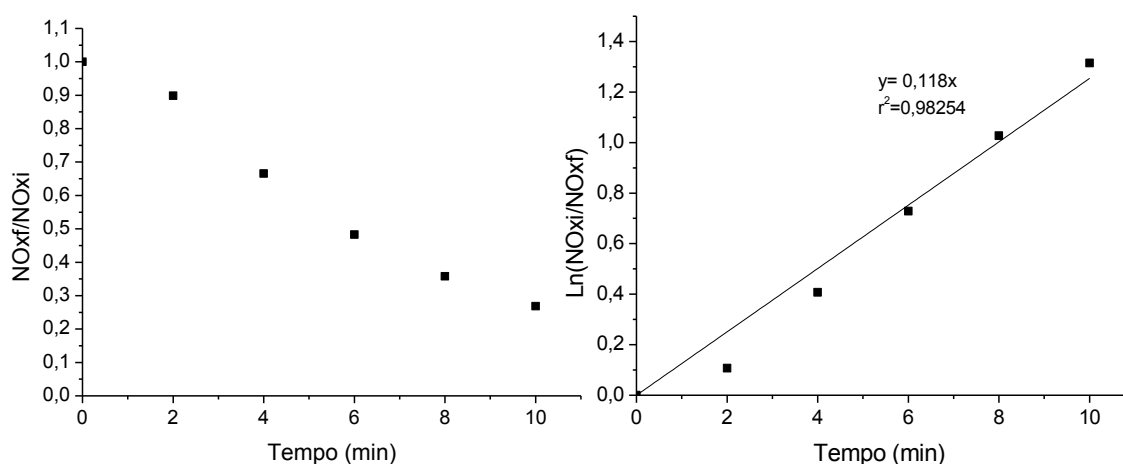


Figura 4.38: Diminuição do pico de degradação do NOx e respetiva linearização do ensaio de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NOx de 0,5 ppm, intensidade de 17,5 W m⁻² e usando placas com camadas depositadas por serigrafia.

As velocidades aparentes de reação são de $12,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e de $11,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, com camadas aplicadas a seco e de por serigrafia, respetivamente. Como seria de esperar atendendo aos valores das velocidades reação também o tempo de meia vida é muito semelhante, 5 e 6 minutos, respetivamente. Tal como nos ensaios de fotodegradação aquosa quando se comparam os métodos de deposição são (seção 4.3.1) as camadas obtidas por aplicação a seco, mostram superior desempenho, embora agora as diferenças sejam menores.

4.4.2. Influência da intensidade da radiação

Na Figura 4.39 está patente a influência da intensidade da radiação (P e A) na diminuição da concentração inicial (0,5 ppm) de NO_x e na presença de camadas aplicadas a seco. Tal como seria de esperar a radiação intensa promove a degradação do NO_x, sendo neste caso sensivelmente o dobro (aumenta de 39,9 para 82,2%) da registada com a lâmpada afastada.

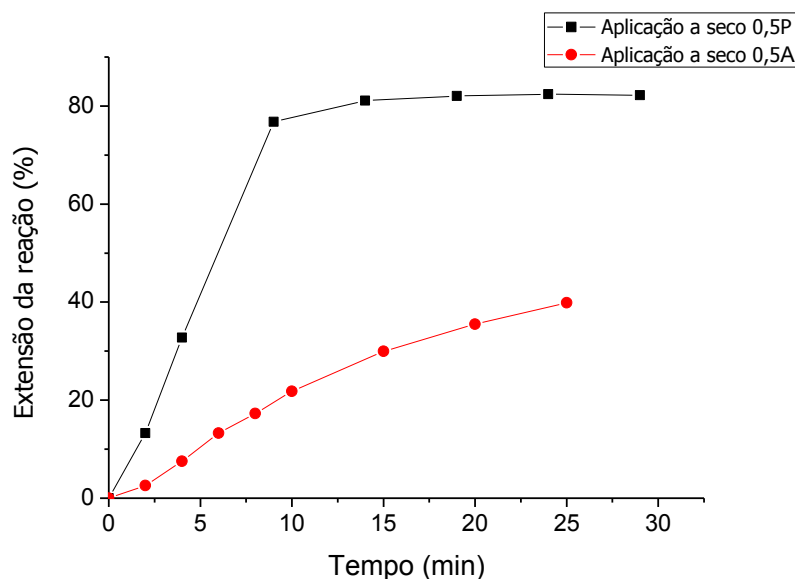


Figura 4.39: Degradação temporal de NO_x, por placas com camadas de TiO₂ depositadas a seco e irradiadas com condições distintas: (P) lâmpada próxima; (A) lâmpada afastada.

A taxa de degradação também decresce de $12,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para $2,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ou seja uma ordem de grandeza, e o tempo de meia vida é seis vezes superior (sobe de 5 para 30 minutos).

Mello *et al* [49] estudaram argamassas fotocatalíticas com uma espessura de 3 mm e 3% de TiO₂ incorporado. A concentração inicial de NO foi de 20 ppmv, os ensaios realizaram-se com radiação UV-A (10, 25 e 40 W.m²). A degradação de NO_x aumentou com o aumento da intensidade da radiação, ou seja, no ensaio de 10 W.m² as argamassas apresentaram degradações na ordem dos 7 ppmv, com 25 W.m² a degradação fixou-se nos 10 ppmv e para a radiação mais intensa (40 W.m²) atingiu 12 ppmv.

4.4.3. Influência da concentração inicial de NO_x

O efeito da concentração inicial de NO_x foi estudado com placas contendo camadas aplicadas a seco. A capacidade de degradação diminui com o aumento da sua concentração [48], tal como se observa Figura 4.40. A degradação total alcançada é cerca de 40% quando a concentração inicial é 0,5 ppm, aumentando para 78% quando se diminui a concentração de NO_x no fluxo gasoso para metade.

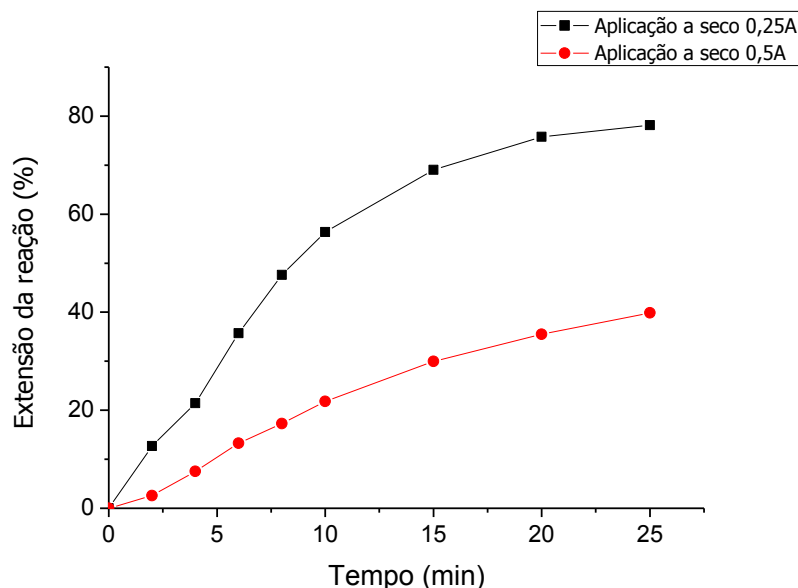


Figura 4.40: Evolução temporal da degradação de NO_x, pela ação das camadas de óxido de titânio K depositadas a seco, com concentração de NO_x inicial distinta.

A mesma tendência foi observada na velocidade do processo, que aumentou para $7,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. O aumento de concentração inicial de NO_x pressupõe a presença de um maior número de moléculas para reagir com os radicais OH• [47].

Realizaram-se estudos semelhantes [48], utilizando o mesmo reator do presente trabalho, em placas cerâmicas com camadas de TiO₂ Kronos obtidas por pulverização. O estudo constou na descontaminação de NO_x com concentrações iniciais de 0,25 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm e 1,5 ppm. Verificou-se uma diminuição da degradação de NO_x com o aumento da concentração inicial do composto. Para Co=0,25 ppm atingiu-se 70 % de degradação a uma velocidade aparente de $90,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e para Co=1,5 ppm a degradação foi de 47 % com velocidade aparente de $73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A compilação de resultados encontra-se na tabela Tabela 4.6. Os cálculos das velocidades de reação presentes na seguinte tabela encontram-se no anexo B.

Tabela 4.6: Degradação de NO_x em corrente gasosa por camadas de TiO₂ depositadas em placas de alumínio.

	<i>Aplicação a seco</i>			<i>Serigrafia</i>
<i>UV-A (W.m⁻²)</i>	1,94	17,5	1,94	17,5
<i>Visível (W.m⁻²)</i>	13,2	173	13,2	173
<i>NO_x (ppm)</i>	0,5	0,5	0,25	0,5
<i>NO_x final (ppm)</i>	0,304	0,091	0,057	0,117
<i>Degradação (%)</i>	39,9	82,2	78,2	83,0
<i>k₁ (x10⁻².min⁻¹)</i>	2,30	12,90	7,80	11,18
<i>r²</i>	0,9922	0,9638	0,9962	0,9825
<i>t^{1/2} (min)</i>	30	5	9	6

Na Figura 4.41 está patente a evolução da concentração de NO_x e de NO₂ com o tempo de ensaio, registada com fluxos de concentração inicial de NO_x igual a 0,5 e 0,25 ppm. Como era de esperar a descontaminação é mais rápida para a menor concentração inicial de NO_x, apesar da semelhança no comportamento: decréscimo considerável do conteúdo de NO_x, até aos 10 minutos de ensaio, sem variação no fluxo de NO₂. O facto da concentração do NO₂ ser sensivelmente constante pode ser justificado pelas reações que ocorrem durante o processo de degradação. Inicialmente quando a luz é ligada os radicais OH• reagem rapidamente com o NO adsorvido para formar HNO₂ adsorvido, podendo este dissociar-se em H e NO₂. Em seguida o HNO₂ reage com os radicais OH• para gerar NO₂ e H₂O adsorvido. Esta reação torna-se competitiva com a primeira reação de NO, porque os locais ativos do fotocatalisador estão ocupados por moléculas mais fortemente adsorvidas (NHO₃ e HNO₂). Na 3ª fase o NO₂ reage com o OH• para formar HNO₃.

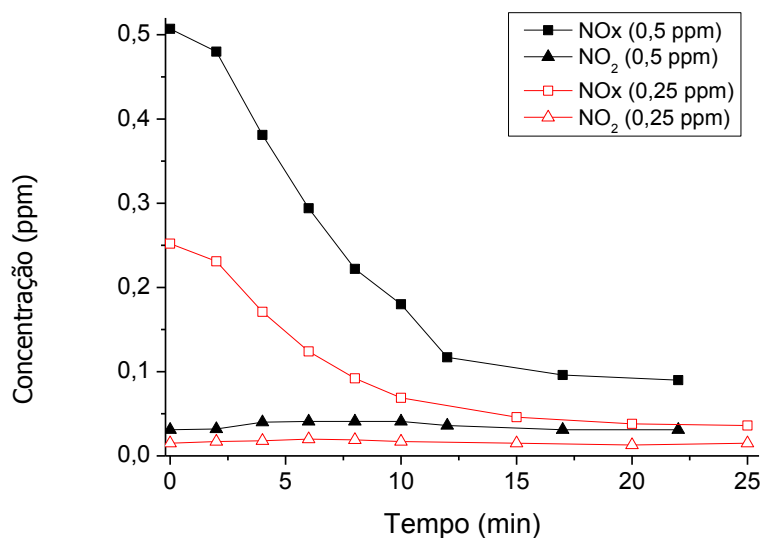


Figura 4.41: Evolução das concentrações de NO_x e NO₂ com o tempo de ensaio, para diferentes concentrações iniciais de NO_x (0,25 e 0,5 ppm) com placas obtidas por serigrafia.

De acordo com a literatura [48, 50] a percentagem de humidade tem uma grande influência na taxa de recombinação buraco/eletrão visto que a água contribui para a formação de radicais hidroxilo. Assim, e atendendo a que a percentagem de humidade é relativamente baixa (31%) os resultados obtidos neste trabalho são bastante interessantes.

A oxidação fotocatalítica do NO_x é interpretada como uma reação que ocorre entre o NO e uma espécie oxidante formada após a adsorção de um fóton pelo catalisador (como por exemplo o radical hidroxilo) ou adsorvido na superfície do catalisador. Vários autores [51] demonstram que um produto final da oxidação de NO_x na presença de TiO₂ é o ácido nítrico (HNO₃). Por essa razão no fim de cada ensaio as placas foram sujeitas a uma lavagem com água corrente e secas a 100°C durante 5 minutos.

4.5. Molhabilidade superficial

As camadas de TiO_2 obtidas no presente trabalho apresentam um ângulo de contacto inicial de algumas dezenas de graus, variando com as condições de superfície, em particular, a rugosidade. Na Tabela 4.7 observa-se o ângulo de contacto original (θ_0), o ângulo de contacto inicial (θ_i), medido após a aplicação de ácido oleico nas placas e o ângulo de contacto final (θ_f) medido ao fim de 96 horas de exposição à radiação UV-A.

Tabela 4.7: Ângulo de contacto das camadas depositadas sobre o substrato de alumínio.

	θ_0	θ_i	θ_f
<i>Tinta</i>	86,8	77,0	80,3
<i>Pulverização</i>	19,4	42,5	6,8
<i>Eletrodeposição</i>	68,7	83,1	45,9
<i>Aplicação a seco</i>	32,9	57,2	26,0
<i>Serigrafia</i>	15,9	86,9	< 5,0

A superfície que só contém tinta apresenta características hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$) no entanto o trabalho aqui desenvolvido pretende obter superfícies superhidrofílicas (θ próximo de 0). Nas peças com camadas de TiO_2 observa-se que o valor do ângulo de contacto depende do método de deposição utilizado. As camadas obtidas por eletrodeposição garantem um ângulo de contacto ($\theta_0 = 68,7^\circ$) o mais contíguo ao da camada de tinta, o que era expectável devido aos problemas de aplicação relatados na secção 4.3.1. A aplicação a seco ($\theta_0 = 32,9^\circ$) origina uma superfície com mais rugosa. O método de serigrafia ou pulverização geram menor rugosidade ($\theta_0 = 15,9^\circ$ e $\theta_0 = 19,4^\circ$, respetivamente). Após 96 horas de irradiação as camadas obtidas por serigrafia e pulverização continuaram a apresentar ângulos de contactos mais baixo: $\theta < 5^\circ$ nas camadas serigrafadas e $\theta = 6,8^\circ$ nas pulverizadas, sugerindo características superhidrofílicas. Com deposição a seco $\theta_f = 26^\circ$ e nas camadas electrodepositadas $\theta_f = 45,9^\circ$, sendo este o valor mais elevado das amostras excetuando a

amostra que contém somente tinta. Segundo Kritikos *et al* [20] todas as camadas com óxido de titânio apresentam elevada molhabilidade ($\theta_f < 50^\circ$) e consequente capacidade de autolimpeza.

Comparando a rugosidade (Tabela 4.1) com a molhabilidade verifica-se que esta característica tende a aumentar com o aumento da rugosidade.

Alguns estudos como o de Fujishima *et al.* [52] verificaram que em superfícies revestidas com TiO_2 sucedem dois fenómenos fotoinduzidos: degradação fotocatalítica de compostos orgânicos e a ação superhidrofílica, podendo este ocorrer em simultâneo. No entanto a composição e o processamento das camadas pode favorecer um ou outro.

O tempo de exposição à radiação é um parâmetro importante na promoção dos dois fenómenos acima citados, Määttä *et al.* [53] observaram que exposições curtas (até 2 horas) sob luz UV-A promoviam a hidrofilicidade (e assim a autolimpeza), sendo necessário exposições mais prolongadas para favorecer a fotocatalise. O mesmo estudo observou que a radiação UV-A diminuía os ângulos de contacto das gotas de água na superfície do material, favorecendo assim a autolavagem.

Capítulo V

C o n c l u s ã e s e t r a b a l h o s f u t u r o s

5. Conclusões e trabalhos futuros

5.1. Conclusões

Os ensaios de fotodegradação da solução do corante laranja II, 10 mg.L^{-1} sob irradiação maioritariamente visível, de três pós comerciais de óxido de titânio (K, Qcr e Qc) em suspensão ($0,4 \text{ g.L}^{-1}$) permitiram concluir que o pó K é o que apresenta uma atividade fotodegradativa mais elevada tendo-se alcançado uma degradação de 73,7% ao fim de 165 minutos. Este comportamento está associado à sua maior área superficial específica (menor tamanho de partícula) e ao fato de a fase cristalina presente ser a anatase. Os outros dois pós ensaiados (Qcr e Qc) apresentam um maior tamanho de partícula; o pó Qcr é maioritariamente constituído por rútilo.

Para fixar a titânia ao substrato de alumínio foram testados 4 métodos de deposição: a pulverização, a eletrodeposição, a aplicação a seco e a serigrafia plana. Os ensaios da atividade fotocatalítica das camadas de titânia realizaram-se com uma solução corada com corante laranja II (10 mg.L^{-1}) e com radiação UV-A durante 900 minutos. O método de eletrodeposição apesar de não totalmente otimizado para a utilização do pó de titânia (dadas as condicionantes da empresa), permitiu obter camadas que apresentaram 22,7% de degradação com velocidade aparente de $2,9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Ainda que a tinta se tenha mostrado difícil de suspender em água, as camadas aplicadas pelo método de pulverização atingiram 29,4% de degradação e uma velocidade aparente de reação igual a $3,9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. A aplicação a seco revelou ser o método que permitiu obter camadas que promoveram uma maior degradação (69,4%) e uma velocidade aparente consideravelmente mais elevada ($12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$); por último as camadas serigrafadas asseguram 36,1% de degradação com velocidade aparente de $4,8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Nos ensaios com irradiação solar os resultados de descloração são semelhantes aos obtidos com radiação UV-A. A degradação obtida com camadas aplicadas a seco é de 30,0% ao fim de 360 minutos com velocidade aparente de $9,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. As camadas serigrafadas asseguram 19,2% de degradação a uma velocidade aparente de $5,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

A atividade fotocatalítica das camadas depositadas sobre as placas de alumínio foi testada também na degradação de NO_x . Avaliando-se a influência do método de deposição das

camadas, a influência da intensidade da radiação e a influência da concentração inicial de NO_x .

A percentagem de degradação e velocidade aparente de reação são semelhantes independentemente do método de deposição (cerca de 80% ao fim de 18 minutos). A intensidade da radiação e a concentração inicial de NO_x são parâmetros com maior influência nos resultados observados. A diminuição da concentração inicial de ‘poluente’ aumenta a velocidade de degradação: com $\text{Co}=0,25$ ppm de NO_x a degradação é de 78,5% com uma velocidade aparente de $7,80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Com $\text{Co}=0,5$ ppm é de 39,9% com velocidade aparente de $2,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. À diminuição da intensidade da radiação corresponde uma menor degradação do NO_x .

Foi ainda avaliada a evolução do teor em NO_x e NO_2 com o tempo de ensaio. Conclui-se que a descontaminação é mais rápida para concentrações menores de NO_x e que a quantidade de NO_2 se mantém constante ao longo do tempo de ensaio devido às reações que ocorrem durante o processo de degradação.

A medição do ângulo de contacto permitiu avaliar e caracterizar a capacidade autolimpante das amostras. Conclui-se que as camadas obtidas por serigrafia e pulverização são super-hidrofílicas ($\theta < 5^\circ$ e $\theta = 6,8^\circ$ respetivamente). As camadas obtidas pelos métodos de eletrodeposição e aplicação a seco apresentam comportamento intermédio com $\theta = 45,9^\circ$ e $\theta = 26,0^\circ$, respetivamente. As camadas de tinta afastam-se do comportamento superhidrofílico ($\theta = 80,3^\circ$).

As superfícies que contêm TiO_2 e se tornam hidrofílicas atraem as gotículas de água fazendo com que se forme um filme fino de água sobre a superfície. A ideia de autolimpeza não quer dizer necessariamente que as superfícies nunca fiquem sujas, visto que é um processo que depende das condições de iluminação, pluviosidade e sujidade presente. Permite contudo reduzir as operações de manutenção de limpeza. No exterior a radiação solar e a chuva são dois fenómenos naturais que contribuem para o seu funcionamento. Estas superfícies fotocatalíticas também podem ser empregues em ambientes interiores que necessitem de remoção constante das bactérias (hospitais, centros de purificação de água). Os túneis rodoviários também são bons candidatos devido às

grandes concentrações de NO_x e outros compostos voláteis que se fazem sentir dentro dos mesmos, neste caso é necessário iluminação como fonte de radiação.

O culminar de todas as propriedades aqui estudadas permite concluir que as placas de alumínio revestidas com camadas serigrafadas são uma opção para locais mais expostos e com necessidade de manuseamento, onde o fator estético também é importante. No entanto, se aplicação apenas ambicionar bons resultados de degradação fotocatalítica conclui-se que a melhor solução será a deposição a seco. O tempo de exposição solar em Portugal é relativamente elevado, logo estas camadas poderiam ser eficazmente utilizadas na degradação de poluentes gasosos e efluentes, neste caso em ambientes abertos onde a exposição ao sol seja direta.

5.2. Sugestões de trabalhos futuros

No decorrer do trabalho surgiram alguns propósitos que podem ser aplicados em trabalhos futuros:

- (i) Caracterizar as camadas obtidas, em termos de espessura para explorar as diferenças comportamentais observadas.
- (ii) Otimizar as condições de aplicação nos casos mais promissores, em particular o processo de eletrodeposição (carga e pressão aplicada, percentagem de óxido de titânio incorporada, tinta);
- (iii) Testar pós dopados, com granulometrias distintas e composição ajustada ao funcionamento sob irradiação de luz visível.

Referências bibliográficas

- [1] W.S. Kuo, Preparation and photocatalytic activity of metal supported resin bonded titania, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 35 (2000) 419-433.
- [2] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, *Environment International*, 33 (2007) 694-705.
- [3] A.P.d. Ambiente, Qualidade do Ar em espaços interiores -Um guia técnico, <http://www.apa.pt> acessado em: 2 de Dezembro 2012, (2009).
- [4] R.P.S. Suri, J. Liu, D.W. Hand, J.C. Crittenden, D.L. Perram, M.E. Mullins, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*, *Water Environment Research*, 65 (1993) 665-673.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [6] J. Gamage, Z. Zhang, Applications of Photocatalytic Disinfection, *International Journal of Photoenergy*, (2010) 1-11.
- [7] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim, A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, 21 (1998) 69-72.
- [8] M.I. Maldonado, P.C. Passarinho, I. Oller, W. Gernjak, P. Fernández, J. Blanco, S. Malato, Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185 (2007) 354-363.
- [9] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *Journal of Physical Chemistry A*, 115 (2011) 13211-13241.
- [10] A.L. Pruden, D.F. Ollis, Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute suspensions of titanium-dioxide *Environ. Sci. Technol.*, 17 (1983) 628-631.
- [11] V.B. Vianna, A.R. Tôrres, E.B. Azevedo, Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade, *Química Nova*, 31 (2008) 1353-1358.
- [12] J.P.G. Tarelho, Atividade fotocatalítica de camadas de TiO₂ otimizadas, Universidade de Aveiro, 2011.
- [13] M.M. Haque, M. Muneer, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions, *Dyes Pigment.*, 75 (2007) 443-448.
- [14] R. de Richter, S. Caillol, Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, 12 (2011) 1-19.

- [15] http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html acessado em: 11 de Novembro de 2012.
- [16] M.P. Seabra, R.R. Pires, J.A. Labrincha, Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 692-702.
- [17] R.D.M.d.R. Pires, *Otimização industrial de revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas*, in, Universidade de Aveiro, 2010.
- [18] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Brief Commun. Rev. Pap.*, 44 (2005) 8269-8285.
- [19] P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis, *Water Research*, 40 (2006) 1276-1286.
- [20] D.E. Kritikos, N.P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, *Water Research*, 41 (2007) 2236-2246.
- [21] M.P. Seabra, E. Rego, A. Ribeiro, J.A. Labrincha, Photodegradation of Orange II solutions by TiO₂ active layers jet sprayed on aluminium sheets, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 175-180.
- [22] E. Rego, J. Marto, P.S. Marcos, J.A. Labrincha, Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009) 109-114.
- [23] P.S. Marcos, J. Marto, T. Trindade, J.A. Labrincha, Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 197 (2008) 125-131.
- [24] <http://www.slideshare.net/alexfabiano76/aerografia-14871084> acessado em : 13 de Fevereiro 2013.
- [25] J.G. Webster, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, John Wiley, 1999.
- [26] A.G. Bailey, The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating, *Journal of electrostatics*, 45 (1998) 85-120.
- [27] V.F.D. Martins, *Estudo e optimização de tintas em pó para aplicação em superfícies difíceis*, in, 2012.
- [28] <http://www.treketsmalukets.com.br/serigrafia.htm> acessado em: 24 de Junho de 2013.
- [29] C. Mariangela de, *Resinas poliésteres carboxifuncionais para tinta em pó : caracterização e estudo cinético da reação de cura*, in, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- [30] <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/finechem/ORANGE%20II.htm> acessada em 12 de Abril de 2013.
- [31] http://www.interpon.com/interpon_series/interpon-d1036/ acessado em: 4 de Fevereiro de 2013.
- [32] F.J.G.d. Silva, *Estudo da estrutura e comportamento tribológico de revestimentos duros e ultra-duros executados no vácuo*, 2012.

- [33] http://www.interpon.com/interpon_series/interpon-d1036/ acessado em: 4 de Fevereiro de 2013.
- [34] R. Myrthis Virgínia Alves de Almeida, Avaliação do processo fotocatalítico na desinfecção de efluentes anaeróbios de águas residuárias, in, Universidade Federal da Paraíba, 2006.
- [35] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum, J. Huang, W.A. Jacoby, Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, *Sep. Purif. Methods*, 28 (1999) 1-50.
- [36] http://www.ecat.lighting.philips.com/l/lamps/high-intensity-discharge-lamps/ml-mixed-light/ml/928601008902_eu// acessado em: 12 Novembro de 2012.
- [37] T.-D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hahn, E.J. Kim, J.S. Chung, S.H. Hur, E.W. Shin, Fabrication of TiO₂ nanostructured films by spray deposition with high photocatalytic activity of methylene blue, *Materials Letters*, 64 (2010) 1387-1390.
- [38] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11 (2010) 157-178.
- [39] A. Galo, C. M., Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa., *Química Nova*, 32 (2009) 488-492.
- [40] <http://www.svetila.com/pdfdocs/SVETILA.com-English-ultra-vitalux-300w.pdf>, acessado 12 de Julho de 2013.
- [41] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.) *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 3-34.
- [42] E.B.M. Rego, Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes da indústria têxtil por camadas de TiO₂ e ZnO, serigrafadas em peças cerâmicas, Universidade de Aveiro, 2008.
- [43] D.M. Tobaldi, R.C. Pullar, A.F. Gualtieri, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Sol-gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag- and W/Ag co-doped TiO₂ nanopowders, *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 364-375.
- [44] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir-Hinshelwood kinetics – A theoretical study, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 82-84.
- [45] M. Barletta, A. Gisario, G. Rubino, V. Tagliaferri, Electrostatic spray deposition (ESD) of ‘self organizing’ TiO₂-epoxy powder paints: Experimental analysis and numerical modeling, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3212-3228.
- [46] J. Marto, P.S. Marcos, T. Trindade, J.A. Labrincha, Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 36-42.
- [47] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 89 (2002) 303-317.

- [48] S. Devahasdin, C. Fan Jr, K. Li, D.H. Chen, TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156 (2003) 161-170.
- [49] J.V.S. de Melo, G. Trichês, Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x), *Building and Environment*, 49 (2012) 117-123.
- [50] S. Barman, L. Philip, Integrated System for the Treatment of Oxides of Nitrogen from Flue Gases, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2005) 1035-1041.
- [51] R. Dillert, J. Stötzner, A. Engel, D.W. Bahnemann, Influence of inlet concentration and light intensity on the photocatalytic oxidation of nitrogen(II) oxide at the surface of Aeroxide® TiO₂ P25, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212 (2012) 240-246.
- [52] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1-21.
- [53] J. Määttä, M. Piispanen, H.R. Kymäläinen, A. Uusi-Rauva, K.R. Hurme, S. Areva, A.M. Sjöberg, L. Hupa, Effects of UV-radiation on the cleanability of titanium dioxide-coated glazed ceramic tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 4569-4574.

Anexo A

Descoloração aquosa

A determinação da velocidade de reação aparente da degradação do corante laranja II, pela ação das camadas obtidas pelos diferentes métodos de deposição encontra-se patentes na figuras se seguintes:

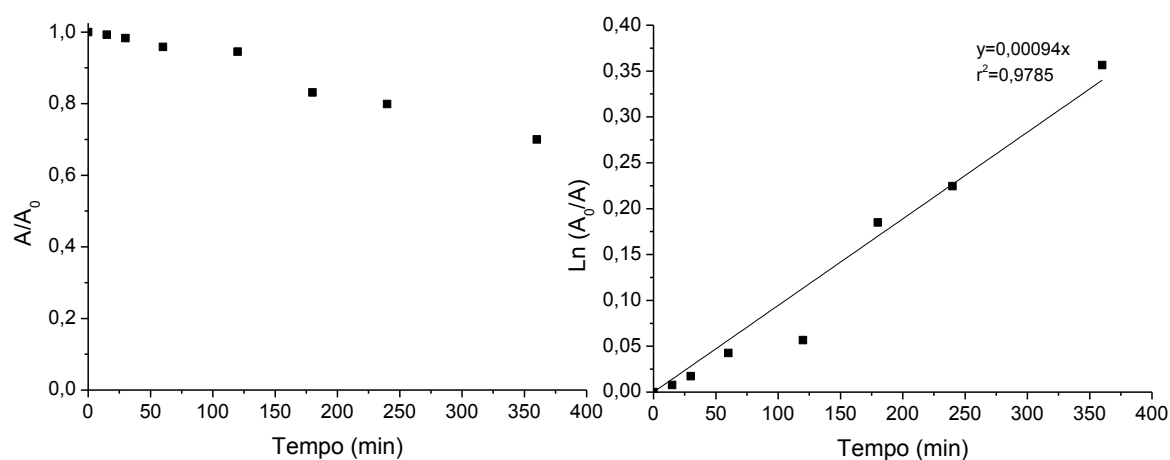


Figura A1: Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas aplicadas a seco, ativadas por radiação solar e respetiva linearização.

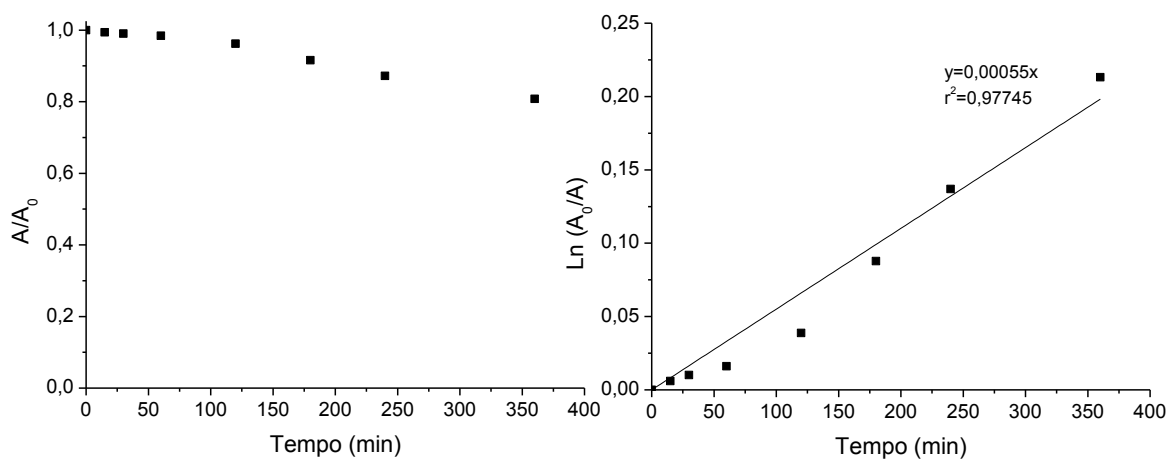


Figura A2 -. Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas serigrafadas, ativadas por radiação solar e respetiva linearização.

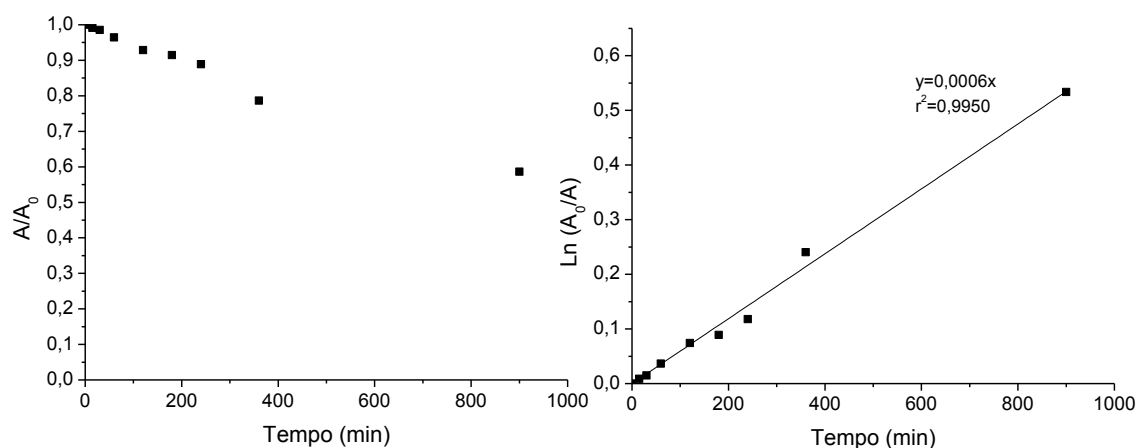


Figura A3 -Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas por aplicação a seco e respetiva linearização (concentração inicial de laranja II: 15 mg.L⁻¹).

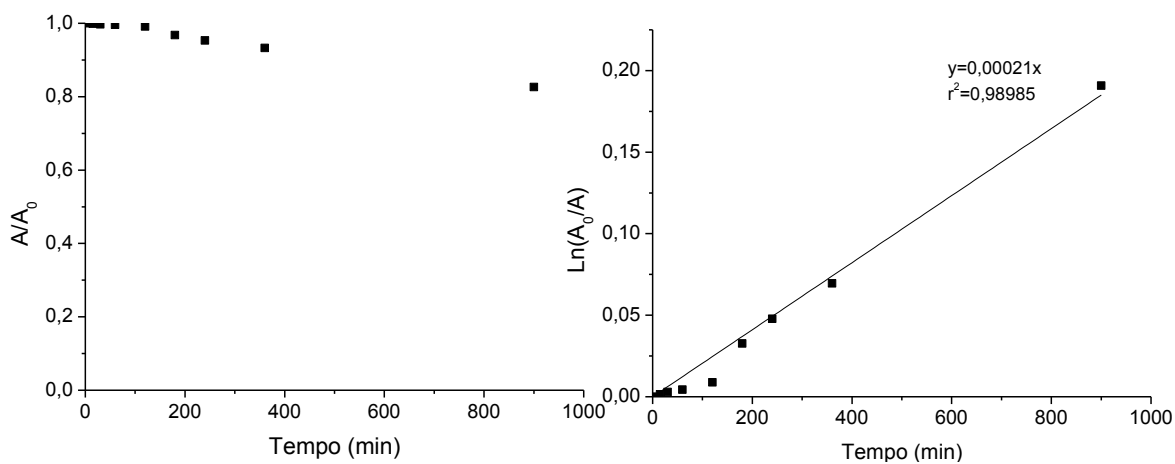


Figura A4- Atenuação do pico de absorvância da solução corada por camadas fotocatalíticas serigrafadas e respetiva linearização (concentração inicial de laranja II: 15 mg.L⁻¹)

Anexo B

Descontaminação gasosa

A determinação da velocidade de reação aparente da degradação de NOx pela ação das camadas obtidas pelos métodos de aplicação a seco e serigrafia encontra-se patentes na figuras se seguintes:

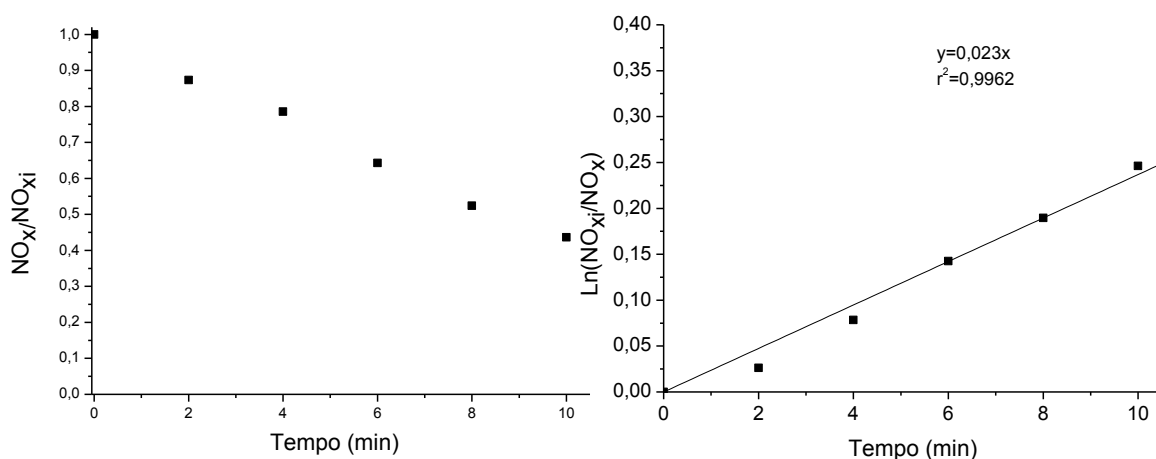


Figura B1: Diminuição do pico de degradação do NOx e respetiva linearização do ensaio de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NOx de 0,5ppm, intensidade de 1,94 W.m-2 e camadas depositadas a seco.

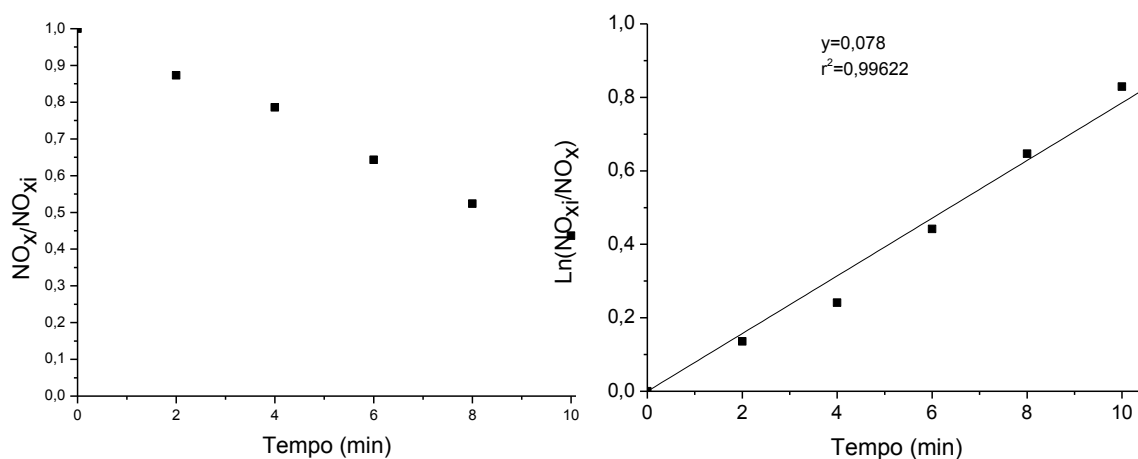


Figura B2: Diminuição do pico de degradação do NOx e respetiva linearização do ensaio de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NOx de 0,25ppm, intensidade de 1,94 W.m-2 e camadas depositadas a seco.